

Série A, N° 248

N° d'ordre :

272

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Alfred SIMCHEN

Ingénieur I. C. S.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES
DE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 JANV 1933 Décembre 1932 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN	<i>Président</i>
P. JOB	} <i>Examineurs</i>
A. GUILLET	

STRASBOURG

IMPRIMERIE SCHWARTZ

1932

Série A, N° 248

N° d'ordre :

272

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Alfred SIMCHEN

Ingénieur I. C. S.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES
DE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Décembre 1932 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN	<i>Président</i>
P. JOB	} <i>Examineurs</i>
A. GUILLET	

STRASBOURG
IMPRIMERIE SCHWARTZ

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur, Physique du globe.*

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Emile PICARD.
Rémy PERRIER.

Professeurs

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique math.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
N. Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.

Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
H. BÉGIN Mécanique physique et expérimentale.

E. PÉCHARD Chimie (Enseign. P.C.N.).
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
N. Géologie.
H. MOUTON Chimie physique.
L. DUNOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY Zoologie.
A. DEBIERNE Radioactivité.
E. DARMOIS Physique.
G. BRUHAT Physique.
F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD Paléontologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.

M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE Théories physiques.
LABROUSTE Physique du Globe.
FREUNDLER Chimie (P. C. N.).
PRENANT Zoologie.
P. JOB Chimie générale.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
N. Chimie (P. C. N.).
COMBES Sciences natur. (P.C.N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÉRÈS Mécanique des Fluides.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA MÈRE.



A Monsieur G. URBAIN

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A LA SORBONNE

*qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence
de cette thèse.*

À mon Maître
Monsieur F. VLÈS

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE STRASBOURG

hommage de reconnaissance et d'admiration.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ERRATA

- Page 2, l. 31, *lire* desmotropie *au lieu de* désmotropie.
- Page 7, l. 22, *lire* inversement *au lieu de* inversément.
- Page 12, l. 12 et page 83, l. 26, *lire* MISLOWITZER *au lieu de* MYSLOWITZER.
- Page 70, fig. 20, *lire* «Mn fondu POULENC» *au lieu de* Mn fondu.
- Page 80, l. 17, *lire* qu'au-delà *au lieu de* que au-delà.
- Page 80, l. 18, *lire* soient *au lieu de* sont.
- Page 81, l. 21 et l. 25, *lire* maxima, minima *au lieu de* maximums, minimums.
- Page 93, après 135a, ajouter:
136. — VLÈS, F., 1921. — Recherches sur quelques propriétés optiques des suspensions biologiques à leur application à l'opacimétrie bactérienne. — *Arch. Phys. biol.*, t. 1, p. 189 (211!)—320.
137. — VLÈS, F. — *Travaux pratiques de Physique Biologique et de Chimie Physique*, pp. 66-67. Vigot Frères, éditeurs. Paris.
-

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES
SOLUTIONS AQUEUSES DE PERMANGANATE
DE POTASSIUM

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE. — Préliminaires	7
A. HISTORIQUE DU PERMANGANATE	7
B. TECHNIQUES	12
DEUXIEME PARTIE. — Etude du spectre d'absorption du permanganate de potassium	21
A. MISE EN SÉRIE DES BANDES D'ABSORPTION DU PERMANGANATE	21
B. SPECTROPHOTOMÉTRIE DANS L'ULTRAVIOLET	34
a) Vérification de la loi de BEER	34
b) Variation des rapports d'absorption avec le pH	38
C. SPECTROPHOTOMÉTRIE DANS LE VISIBLE	52
TROISIEME PARTIE. — Recherche d'une caractérisation des divers états successifs signalés par l'étude optique	57
A. ETUDES SPECTROGRAPHIQUES	57
B. COURBES DE NEUTRALISATION DE L'ION MANGANEUX Mn^{++}	60
C. ETUDES ÉLECTROCHIMIQUES	63
a) Etude du potentiel d'un fil de platine dans une solution de MnO_4^-K	63
b) Etudes des points isopotentiels du manganèse	67
D. ESSAIS CHIMIQUES	76
SOMMAIRE ET RESULTATS	79
CONCLUSIONS	81
BIBLIOGRAPHIE	82

Introduction

Des recherches entreprises au cours des dix dernières années par M. VLÈS et ses collaborateurs ont montré qu'un bon nombre de propriétés physiques et chimiques de diverses substances en solution aqueuse dépendent de certains facteurs, comme l'acidité (pH), la concentration de sels neutres présents (massivité), les phénomènes d'oxydation-réduction (rH) (Chap. III. de la bibliographie; v. aussi *Arch. Phys. biol.*).

Les études ont d'abord porté sur des corps organiques, mais, étendues ensuite aux corps semi-organiques (39), et même inorganiques (44) (45), elles ont montré que les phénomènes semblent généraux. —

Dans ces conditions, sur la proposition de M. VLÈS, nous avons entrepris d'étudier, en fonction du pH, les solutions aqueuses de permanganate de potassium, corps dont les propriétés spectrales ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches. L'étude optique en fonction du pH nous a entraînés par la suite à examiner plusieurs autres propriétés des mêmes solutions, par exemple les forces électromotrices et à rechercher dans une comparaison avec d'autres substances, une explication aux phénomènes trouvés.

Dans le présent mémoire nous étudierons d'abord les techniques générales dont nous avons eu à nous servir au courant des recherches (I^{re} partie).

Nous exposerons ensuite les résultats des études spectroscopiques qui nous amèneront à établir certaines propriétés, en fonction du pH, de l'ion permanganique (II^e partie).

Ceci fait, nous passerons en revue les diverses recherches que nous avons faites dans le but d'interpréter les propriétés mises en évidence par l'étude spectrale des solutions de permanganate (III^e partie).

NOTE. — Les chiffres entre parenthèses correspondent à ceux de l'index bibliographique placé à la fin de ce volume.

Données actuelles sur les variations de la structure moléculaire en fonction du pH. — On se rend compte aujourd'hui qu'une molécule telle qu'une molécule organique, en solution aqueuse, peut ne pas rester identique à elle-même en présence des changements de propriétés de la solution qui l'entoure. La molécule possède en quelque sorte, dans l'ensemble du territoire où l'on peut faire varier cette solution, des domaines dans lesquels la stabilité de sa structure se maintient et en dehors desquels elle est sujette à se modifier.

Le problème s'est posé depuis longtemps, par exemple dans la comparaison de certains acides ou certaines bases organiques envisagés soit à l'état d'acide ou de base libres, soit à l'état salifié; on a noté sous ces deux formes des différences de propriétés du radical, qui semble ne plus être le même (formes aci, pseudo-acides, etc.). Des problèmes d'un ordre voisin se sont posés pour des cétones, dans lesquelles CLAISEN avait montré l'intervention d'une isomérie cétone-énolique: la forme cétone est neutre, tandis que la forme énol se comporte comme un acide fort; en milieu alcalin, la molécule cétonique se transforme réversiblement en la molécule énolique. Il y a donc là une intervention très particulière d'un équilibre dirigé par la réaction du milieu, et une liaison de la structure moléculaire avec celle-ci. La stabilité de la forme énolique varie d'ailleurs avec la constitution du radical ou les substitutions; la forme acétylée par exemple a un énol plus stable que la forme benzoylée. Ces données ont été, comme l'on sait, parmi les principaux arguments ayant contribué à édifier les théories d'après lesquelles certaines molécules peuvent présenter dans des conditions diverses des constitutions différentes (c'est-à-dire la tautomérie sous ses diverses acceptions, comme la désmotropie, etc.). Des faits analogues se sont retrouvés dans les matières colorantes qui servent, par leurs changements de couleur, d'indicateurs d'acidité ou d'alcalinité; on sait qu'il a fallu, pour expliquer leur virage, considérer que le même indicateur en milieu acide et en milieu alcalin doit correspondre à deux formes tautomères, lesquelles peuvent s'équilibrer suivant les conditions de la réaction.

L'ensemble de ces notions a pris un caractère plus systématique à partir du moment où l'introduction de la variable pH a permis d'étudier plus minutieusement les propriétés des solutions aqueuses où se développent des phénomènes dus aux variations d'acidité ou d'alcalinité, et de fixer la théorie

de la réaction du milieu. A côté de la conception classique purement chimique de la molécule salifiée ou non salifiée, peu à peu une conception nouvelle s'est introduite d'un équilibre déterminé par les propriétés des ions hydrogène H^+ .

C'est dans ce sens qu'un ensemble de recherches a été entrepris depuis une dizaine d'années à l'Institut de Physique biologique de Strasbourg, pour étudier les rapports entre la constitution moléculaire des corps et le pH. A la suite des travaux classiques de LOEB (32), sur l'intervention¹ du pH dans le changement des propriétés physico-chimiques des ampholytes protéiques au voisinage de leur point isoélectrique, il avait paru utile de rechercher si ces modifications, liées au premier abord aux phénomènes de dissociation électrolytique de la solution, ne correspondaient pas à des transformations plus profondes et n'étaient pas un cas particulier de lois générales pour les molécules organiques. On fit alors principalement appel, pour la recherche des modifications moléculaires, aux propriétés optiques, dont la sensibilité à ce point de vue est bien connue.

Ainsi on fit des expériences sur le pouvoir rotatoire de corps actifs en fonction du pH. Ces recherches, poursuivies indépendamment et dans un but différent par DARMOIS (38a), (123c), et Mlle LIQUIER (40), (41), (42) d'une part, par VLÈS et VELLINGER (24), (25), (26), (27) puis VELLINGER (46a) d'autre part conduisirent à la conclusion que le pouvoir rotatoire d'électrolytes en solutions aqueuses change avec le pH: tout se passe comme si, dans les équilibres de dissociation électrolytique commandés par le pH, la molécule non dissociée et ses ions présentaient des rotations individuelles indépendantes, et comme si la libération successive des ions H^+ ou OH^- était susceptibles d'avoir une influence sur l'intervention du carbone asymétrique.

Des recherches beaucoup plus importantes furent inaugurées par l'étude des phénomènes d'absorption.

Dans une étude antérieure, indépendante, sur la spectrophotométrie des indicateurs de pH, VLÈS (23), (47), avait montré qu'en caractérisant l'absorption de ces matières colorantes par le rapport φ des absorptions sur deux longueurs d'onde différentes¹⁾, on peut classer les indicateurs en plu-

¹⁾ Pour une explication plus détaillée de la signification des rapports d'absorption v. II^e partie, n° B 4 et 5.

sieurs groupes; d'autre part la considération de ce rapport donna une méthode permettant de rechercher les constituants supplémentaires non prévus par les théories élémentaires, et apparaissant dans le système de la solution.

Cette méthode d'étude d'une solution d'un corps connu permettant d'observer des constituants imprévus, fut transposée dans l'ultra-violet par VLÈS et Mlle GEX (28), (29); ces auteurs étudièrent les propriétés d'acides organiques incolores traités à la manière d'indicateurs ultraviolets. Ainsi, par exemple, l'acide oxalique, puis l'acide benzoïque, mirent en évidence, à côté des constituants possibles à prévoir à partir de la dissociation électrolytique (molécules non dissociées et leurs ions), pour certaines régions de l'échelle des pH, des constituants supplémentaires (fig. 8, IIB, n° 4, p. 42); ces constituants ne pouvaient provenir que de changements moléculaires non prévus. L'expérience amena alors ces auteurs à étudier, en fonction du pH, l'absorption ultraviolette du benzène dissous dans l'eau (30), (31), fig. 9 IIB, n° 4, p. 43); ce corps considéré comme indissociable donna alors des variations spectrales qui prouvèrent qu'il n'était pas inerte vis-à-vis des ions H^+ de la solution, et montrait dans l'échelle des pH toute une série de formes successives. Les variations d'autres propriétés physico-chimiques de solutions aqueuses du benzène (tension superficielle, etc.) pouvaient corroborer cette notion.

Ces problèmes de variation des propriétés moléculaires en fonction du pH ont été par la suite l'objet d'un grand nombre de travaux, comme ceux sur la cocaïne (VLÈS et RUPPOL) (38), ceux sur les composés oxyazoïques (UEMURA) (46), pour lesquels à côté des variations provenant de la dissociation des fonctions phénoliques, d'autres apparaissent qui sont inexplicables par les données classiques.

Dans le domaine de la chimie minérale, des phénomènes semblables ont pu être retrouvés. Ainsi l'étude de l'acide nitrique et du nitrate de potassium par Mme SIEGLER-SORU (41), (45), a mis en évidence plusieurs états différents de l'ion nitrique NO^{3-} , états dont un seul correspondrait à l'acide nitrique, et dont les autres seraient à attribuer à divers états par lesquels l'ion nitrique NO^{3-} passe successivement (fig. 10, IIB, n° 4, p. 43). Une étude des complexes cobaltiques par KRANIG (39) montra également des variations de φ en fonction du pH; par contre, l'un des rapports φ resta constant dans

tout le domaine étudié. Les éléments du calcul de ces états successifs ont été donnés par VLÈS et GEX (35).

La conclusion générale qui se dégage de toutes ces recherches est que des corps quelconques, organiques ou même minéraux, en solution aqueuse, peuvent être susceptibles de présenter des variations échelonnées de leurs propriétés en fonction du pH, même dans des conditions où ils n'ont pas de valences primaires acides ou basiques à dissocier.

Une théorie sommaire a été donnée par VLÈS: on pourrait supposer qu'on joue là avec des valences secondaires qui se comporteraient au point de vue de la dissociation électrolytique suivant des lois d'un type analogue à celles des valences primaires; au point de vue pratique en tout cas, il est maintenant impossible de donner une constante physico-chimique d'un corps en solution aqueuse, sans fixer le pH de celle-ci comme on fixerait la température (VLÈS) (47).

Généralisation. — Toutes ces données relatives au pH ne semblent d'ailleurs qu'un cas particulier d'une théorie générale sur la stabilité d'un corps dissous en fonction des conditions expérimentales où se trouve la solution. En dehors de l'activité des ions hydrogènes il y a d'autres variables qui peuvent avoir sur la structure moléculaire des corps dissous un rôle analogue, et qui se comportent à la manière des coordonnées différentes dans un système de plusieurs variables; telles sont les propriétés d'oxydation-réduction (variable rH) pour lesquelles on connaît par exemple un problème d'indicateurs parallèle à celui des indicateurs de pH, ou encore la concentration des sels neutres (massivité) pour lesquels on a trouvé aussi des molécules (indicateurs de massivité, acide benzoïque, etc.) virant à la concentration de ces sels, et se comportant aussi à la manière d'indicateurs de pH (129 à 135).

On prévoit alors que la variation d'une fonction commune de ces trois variables (qui ne sont pas indépendantes les unes des autres), par exemple d'une force électromotrice, peut être une différentielle totale exacte, dont l'intégration, en utilisant les valeurs connues des dérivés partielles, fournit l'expression:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} + \frac{RT}{2F} \cdot \text{rH} + \frac{RT}{aF} \cdot f(\text{pX}) \quad (\text{VLÈS (47) p. 139})$$

Mutatis mutandis, une chose semblable serait vraie également pour des propriétés physiques autres que la force élec-

tromotrice. Chaque état moléculaire se trouverait alors déterminé par un domaine, défini par trois couples de coordonnées: d'acidité, d'oxydo-réduction et de massivité, et ne serait stable qu'à l'intérieur de ce domaine.

Dans les présentes recherches sur le permanganate de potassium nous nous restreindrons au cas d'une seule variable, le pH. Dans ces conditions réduites, la théorie de VLÈS rend possible, au point de vue statique, l'existence de plusieurs états dans lesquels un seul corps dissous peut se trouver, en solution aqueuse, suivant le pH de celle-ci, chacun d'eux ne pouvant exister que dans des conditions fixées d'acidité. Dans l'intervalle reliant les domaines de stabilité de deux des états successifs mentionnés, les deux formes pourront coexister en réalisant une transition statistiquement continue de l'un à l'autre. Au point de vue dynamique c'est une réaction intramoléculaire commençant à partir d'un pH donné et complète pour un autre pH. Ces deux pH caractérisent le domaine de transition. La tautométrie apparaît comme cas particulier.

Je remercie M. G. URBAIN, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, de l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ma thèse.

Le présent travail a été exécuté à l'Institut de Physique Biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg. — M. le professeur F. VLÈS, directeur de cet Institut, m'a inspiré le sujet de ces recherches et n'a cessé de les guider et de me prodiguer ses conseils éclairés. Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître toute ma reconnaissance et toute mon admiration. —

Je remercie mes camarades de laboratoire, Mlles ACHARD et GEX et M. P. REISS pour l'accueil amical que j'ai trouvé auprès d'eux.

PREMIÈRE PARTIE

Préliminaires

A. HISTORIQUE DU PERMANGANATE

1. Découverte et premiers travaux chimiques. — La découverte et la caractérisation de l'acide permanganique, de même que celle de son composé le plus important, le permanganate de potassium, remontent à la fin du XVIII^e et au premier quart du XIX^e siècle. SCHEELE (cité d'après le mémoire de CHEVREUL) (64) découvrit une «combinaison de la potasse avec un oxide du manganèse plus oxidé que celui du carbonate» et qui donnait une solution verte; cette solution verte devenait bleue en précipitant un corps que SCHEELE croyait être de l'«oxide de fer», ensuite de bleue devenait violette et enfin rouge (*ibid.*). On nomma cette substance «caméléon minéral»; elle fut l'objet de plusieurs recherches, dues à CHEVREUL (en 1817), à CHEVILLOT et EDWARDS (en 1817 et 1818), à FORCHHAMMER (en 1820), à MITSCHERLICH (en 1830, publié en 1832) et à WÖHLER (en 1833), (62, 63, 64, 66, 68, 71).

Parmi les travaux plus récents sur les propriétés chimiques il convient de citer ceux de THENARD (en 1856) (72) qui résume les divers facteurs transformant les permanganates en manganates et inversement, et ceux d'ASCHOFF (en 1860) (61).

2. Les propriétés optiques du permanganate de potassium.

Dès la découverte du permanganate de potassium sa couleur fut reconnue comme une de ses propriétés caractéristiques (v. p. ex. WÖHLER) (71). Mais ce n'est qu'en 1852 qu'on étudia au spectroscope la lumière transmise par une solution aqueuse

de permanganate. G. G. STOKES (102), (103), à qui cette étude est due, observa les cinq bandes caractéristiques «equidistant or at least very nearly so», dont la dernière (dans le bleu) coïncide avec la raie F du spectre solaire, et la première se trouve à $3/5$ de distance entre deux bandes au-dessus de la raie D. Il s'attend donc à des maxima pour les mêmes longueurs d'onde pour le spectre de la lumière réfléchiée par des cristaux de permanganate solide; les expériences de CONROY (76), en 1878, confirmèrent ces prévisions.

L'étude de STOKES ouvre la série des recherches optiques faites jusqu'à nos jours sur les permanganates, et en particulier celui de potassium, recherches qui ont été faites, en général, sur des solutions aqueuses diluées en raison de l'intensité de l'absorption lumineuse de la substance étudiée. — D'autre part STOKES met en relief la régularité de la distribution des bandes: c'est le point de départ de toutes les «mises en série» ultérieures (voir p. 28) et de toutes les recherches qui s'astreindront à mettre en évidence une loi simple qui relie les bandes d'absorption du permanganate de potasse dissous et les bandes d'absorption ou d'émission d'autres corps.

Ainsi en 1862 SIMMLER (100) croyait avoir trouvé que les «bandes d'émission» du manganèse métallique coïncidaient avec les bandes d'absorption du permanganate; MÜLLER (94), en 1866, prouva que ce résultat était faux.

3. Etudes optiques ultérieures. — Dans la plupart des recherches sur le spectre d'absorption des permanganates nous retrouvons, à côté de la mesure de la position des bandes, d'autres déterminations se rapportant soit à l'absorption elle-même (mesure des coefficients d'absorption), soit à différents facteurs de l'état physico-chimique des solutions.

La position des bandes d'absorption du permanganate de potasse a été étudiée par de nombreux chercheurs; signalons particulièrement les suivants: CHRISTIANSEN (75) en 1883, MERTON (93) en 1911, JESCHKE et MAYER (87) en 1913 qui donnent uniquement des mesures de la position des bandes. Une étude spectrophotométrique du permanganate de potassium dissous fut faite par VIERORDT (109) en 1873, par PULFRICH (97) en 1881, par STÖCKL (105) en 1900, par VAILLANT (108) en 1903, par KRUSS (90), par VLÈS (111), par HAGENBACH et PERZY (80) en 1922, par VITERBI (110) en 1925.

L'identité de la position des bandes d'absorption de différents permanganates en solution diluée fut étudiée par OSTWALD (95), VAILLANT (108) (identité des coefficients d'absorption de différents permanganates) et HANTZSCH et CLARK (81) en 1908 (pour l'acide et l'ion permanganique).

L'influence de la température sur la position des bandes d'absorption fut l'objet de recherches de BREMER (74), MORTON et BOLTON (93a), HARTLEY (83), qui trouvèrent un décalage des bandes vers le rouge lorsque la température augmente, et de HIEBENDAAL (85) qui ne retrouva pas ce phénomène.

KUNDT, en 1872 (91) s'occupa de la dispersion anormale de la lumière dans des solutions de permanganate.

En 1911, ELIAS (77) étudia la dispersion rotatoire magnétique de la lumière transmise par les solutions aqueuses de permanganate de potassium, et la même année, KÖNIGSBERGER (55) calcula le nombre de vibrateurs $p e/m^3$ pour l'une des bandes (5.245 U. A.).

PURVIS, en 1909 (98) et HARTLEY, en 1912 (84) étudièrent l'influence du temps et de la dilution sur le spectre du permanganate de potassium.

La partie ultraviolette fut étudiée par SORET et 1878 (101) qui y indiqua une large bande d'absorption avec maximum vers $319 m\mu$; puis par KLOBUKOW en 1885 (89), qui n'y trouva aucune bande; ensuite par VLÈS, qui fit des mesures quantitatives et retrouva le sommet de la bande de SORET par le calcul (111) et enfin par VITERBI en 1925 (110). En 1929, TAYLOR (106) étudia la partie infra-rouge du spectre de la poudre de cristaux de permanganate de potassium, et il trouva 4 bandes dont 3 sur un large maximum d'absorption situé vers 12μ .

A partir de 1919 nous trouvons des essais pour exprimer par des formules empiriques la régularité de distribution des bandes d'absorption du permanganate: VLÈS (111) en 1919 (également pour λ 315), ensuite ADINOLFI (73) en 1920, HAGENBACH et PERZY (80) en 1922, VITERBI (110) en 1925 (également pour l'ultraviolet), TAYLOR (107) en 1929, SCHNETZLER (99) en 1930 et 1931 (pour le MnO^4K solide), et VLÈS et SIMCHEN (112) (112a) (pour l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet).

1) Des théories plus récentes sur la coloration des ions expliquent ce phénomène par formation de complexes atomiques provenant d'un remaniement complet des couches électroniques (Joos 1926).

Toutes les recherches mentionnées contiennent des déterminations nouvelles de la position des bandes d'absorption; ces déterminations sont en général contradictoires les unes avec les autres, ou tout au moins présentent des écarts que l'on peut difficilement considérer comme dues aux erreurs de mesures.

On a également étudié le spectre d'absorption du MnO^4K cristallisé [MERTON 1911, TAYLOR 1929, SCHNETZLER (99) 1931, VOGEL (112c)].

On a cru pouvoir donner des théories, d'ailleurs qualitatives, des particularités spectrales du permanganate: ainsi HANTZSCH (82) les croit dues au caractère peroxydique de l'ion permanganique MnO^{4-} . LIFSCHITZ et ROSENBOHM (92) reconnaissent qu'il ne s'agit pas, dans le cas du spectre du permanganate, de complexes d'oxygène. JESCHKE et MEYER (87) croient que l'intensité de l'absorption est liée à la valence élevée du manganèse dans le permanganate de potassium.

4. Etudes électrochimiques. — On fit sur les permanganates les mêmes mesures de conductivité que sur la plupart des électrolytes (Bibliographie dans les *International Critical Tables* 1929-1930, vol. VI, p. 253, 244). L'expérience montre que le permanganate de potassium se comporte comme un électrolyte fort, la loi de dilution d'OSTWALD ne doit pas s'appliquer aux permanganates (voir page 51, n° 9). En dehors de ce problème commun à tous les électrolytes forts, on a consacré une attention particulière aux forces électromotrices développées au contact d'une solution de permanganate. Dans ces recherches on a étudié, soit la force électromotrice de la demi-pile $\text{Pt}/\text{solution de } \text{MnO}^4\text{K}$ (+ autre corps dissous), soit la force électromotrice de la demi-pile $\text{MnO}^2/\text{solution de } \text{MnO}^4\text{K}$ (+ autre corps dissous). Il convient de signaler dans ce domaine les recherches suivantes: CROTOGINO (114) en 1900, FREDENHAGEN (115) en 1902, INGLIS (116) et SOBAI (120) en 1903, SACKUR et TEGENER (119) en 1912, RIDEAL et NORRISH (69) en 1923, BROWN et TEFIT (113) en 1926, MALAPRADE (117) en 1929, RIUS et MIRO (118) également en 1929.

L'objet de toutes ces recherches est, en général, la détermination des potentiels des diverses réductions du permanganate. On sait en effet que, par la réduction du permanganate, on peut obtenir des composés du manganèse di-, tétra-, ou hexavalent.

INGLIS (116), qui a particulièrement approfondi le problème au point de vue électrochimique, prévoit qu'une électrode de bioxyde de manganèse devrait avoir le même potentiel dans une solution de permanganate de potassium qu'une électrode de platine, potentiel qu'on ne trouve pas, car la polarisation vient troubler les phénomènes.

Plus récemment, après les mesures de BROWN et TEFFT (113), on a essayé, sans résultat, de mesurer le potentiel d'oxydation-réduction $Pt/H^2/H^+ + MnO^4-/MnO^2/Pt$.

B. TECHNIQUES

1. **Observations.** — Les techniques dont nous nous sommes servis pour nos recherches, ne sont pas originales, ce sont celles en usage courant à l'Institut de Physique biologique de Strasbourg. Nous les résumerons sous la forme sous laquelle nous les avons employées, et qui peut être peu connue ou quelquefois différer considérablement des techniques classiques correspondantes.

2. **Mesures de pH à l'électrode à hydrogène.** — Les bases des mesures de pH par l'électrode à hydrogène furent posées par les travaux de NERNST (9). On trouvera leur exposé par exemple dans les livres de CLARK (4), de VLÈS (15a) ou de MYSLOWITZER (8).

Nous avons appliqué le modèle d'électrodes à hydrogène de MM. VLÈS et VELLINGER (12). Dans ce modèle, l'électrode de référence au calomel et KCl sat. se trouve dans le même vase que le récipient qui contient le liquide dont on mesure le pH; celui-ci en est séparé par un robinet qu'on peut garder presque fermé pendant les mesures: le système est alors suffisamment conducteur pour permettre des lectures. L'hydrogène utilisé, livré en bombes industrielles, est débarrassé d'impuretés par barbotage dans une solution de permanganate, puis dans une solution concentrée de pyrogallate de soude, et enfin dans de l'eau distillée.

La conversion des forces électromotrices en pH et les corrections de température ont été calculées d'après les tables d'YLLPÖ (21a) ou de VELLINGER (11).

3. **Mesures de pH par les électrodes d'antimoine.** — Ce procédé extrêmement commode et dont on trouvera un exposé détaillé ailleurs (7), (13), (14), (15), est moins précis que le précédent; cependant ses nombreux avantages compensent la précision moindre. Ainsi il est le seul qui permette de suivre une évolution du pH d'une solution, il est plus rapide que la méthode à l'hydrogène et permet des mesures de pH dans

des solutions qui risqueraient d'altérer la demi-pile à hydrogène (par exemple solutions oxydantes). Cette méthode consiste à mesurer la différence de potentiel entre deux piles, dont l'une est :

Sb / solut. pH inconnu / solut. KCl sat. / calomel ;

et l'autre

Sb / solut. HCl, pH connu / solut. KCl sat. / calomel.

La loi suivant laquelle cette différence de potentiel varie avec le pH est linéaire (13).

On étalonne d'abord avec plusieurs solutions dont le pH a été mesuré à l'électrode à hydrogène, et on trace la droite d'étalonnage; sur cette droite, on détermine ensuite les pH à partir des potentiels mesurés. L'exactitude de mesures faites ainsi est de $\pm 0,02$ U. pH.

4. Mesures des forces électromotrices. — Les mesures de potentiel se faisaient à l'aide d'un potentiomètre CHAUVIN-ARNOUX, à travers lequel on opposait la force électromotrice inconnue à celle d'un accumulateur au plomb, étalonné avec une pile-étalon de WESTON.

5. Préparation des solutions. — Nous avons constaté que les mesures de pH dans une solution de permanganate de potassium sont une chose très délicate: la mesure ne peut pas être faite avec une électrode d'hydrogène à cause de la réduction du permanganate de potassium, qui, en libérant des ions OH^- , fait changer le pH de la solution. Une mesure aux indicateurs n'est pas possible non plus à cause de l'oxydation de ces substances qui en altère la teinte¹⁾. Enfin, une mesure à l'électrode d'antimoine n'est plus possible dès qu'on dépasse une très faible teneur en permanganate, car celui-ci se décompose, et l'oxyde de manganèse formé vient se déposer sur l'électrode en modifiant la surface de contact.

1) Une mesure grossière est cependant possible dans les premiers instants qui suivent le contact de la goutte d'indicateur avec la goutte de solution de permanganate (VLÈS et UGO, inédit).

Nous avons étudié de plus près ce phénomène pour déterminer si, dans les conditions de concentration en permanganate nécessaires à l'étude spectrale de ces solutions, les mesures de pH à l'électrode à antimoine conservaient un sens. Des essais préliminaires nous ont prouvé que, dans des solutions $m/100$ et $m/200$ de permanganate de potassium, des mesures de pH à l'électrode d'antimoine sont impossibles, en effet le potentiel n'arrive pas à une stabilité parfaite et continue son évolution, qui persiste encore dans des solutions $m/1000$ auxquelles on a ajouté du chlorure de sodium ou de potassium. Nous avons alors introduit dans la solution des sels ne réagissant pas avec le permanganate et se comportant comme «tampons» de pH; nous avons utilisé le phosphate disodique Na^2HPO_4 , sel dont les ions sont, à tous les pH, inactifs envers le permanganate de potassium. En faisant varier, d'une part, la concentration de permanganate à concentration de phosphate constante, et d'autre part, la concentration de phosphate à concentration de permanganate constante, nous avons fixé un couple de concentrations telles, que le permanganate de potassium ne gênait pas les mesures de pH et que le phosphate tamponnait largement, sans que, toutefois, la concentration saline intervint. Ces concentrations étaient pour le permanganate $m/1000$, pour le phosphate, $m/30$. Dans la suite de nos recherches, nous avons encore diminué la concentration en permanganate jusqu'à 5 à $6 \cdot 10^{-4}$ mol gr/lit. La préparation des solutions se faisait en général au dernier moment avant l'expérience, par dilution à partir de solutions concentrées qui étaient:



et en diluant dans des ballons jaugés avec de l'eau bidistillée (seconde distillation, par chauffage électrique, dans un réfrigérant et des récipients en silice fondue) et en général bouillie, pour chasser l'acide carbonique et faire monter le pH.

Nous avons mesuré le pH des solutions tampons avant d'y ajouter le permanganate de potassium. Les quantités relatives de permanganate et de phosphate ($= n/10$) sont 0,3 cc et 50 cc; une mesure très grossière du pH de la solution concentrée de permanganate a donné un pH voisin de la neutralité. L'addition de 0,3 cc de cette solution à peu près neutre (et qui probablement ne tamponne que très peu sur une grande

échelle de pH) à 50 cc de solution tamponnée ne modifie pas sensiblement le pH du tampon. C'est sur cette donnée que nous nous sommes basés. Toutefois il y a lieu de signaler que, le pouvoir tampon du phosphate pouvant varier avec le pH à certains moments, il est possible d'avoir le pH modifié dans ces régions par divers facteurs, l'influence du verre et de l'acide carbonique de l'air par exemple. Enfin, dans des solutions diluées de permanganate interviennent à la longue des réactions chimiques (décomposition du permanganate de potassium) qui entraînent nécessairement des changements de pH. Ces variations seront étudiées ultérieurement.

De toute façon, on a ainsi une inexactitude sur la seconde décimale du pH, qui vient s'ajouter à celle qui provient de la mesure du pH de la solution tampon.

6. Les solutions concentrées. — Les solutions concentrées furent également préparées avec de l'eau bidistillée et bouillie. On utilisait du permanganate de potassium POULENC (pur pour analyse, type Congrès 1922); nous conservions la solution concentrée dans des ballons entourés de papier noir, et nous la renouvelions assez fréquemment; le titrage était fait par l'oxalate de sodium (MERCK *pro analysis*). Le phosphate disodique (POULENC) était recristallisé dans de l'eau bidistillée. Pour obtenir des variations de pH, nous nous étions servis d'abord d'HCl pur du commerce, mais en présence des réactions auxquelles cet acide donne lieu avec le permanganate de potassium aux pH bas (solutions acides), nous y avons renoncé, et nous avons utilisé dans la majorité de nos recherches de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 (MERCK *pro analysis*) à 85-86%, densité 1,72, soit pur (15 mol gr/l), soit dilué au cinquième (0,3 mol gr/l env.). L'alcali utilisé était de la soude caustique (MERCK) en solution titrée.

Les autres solutions (de MnCl_2 , MnSO_4 , K_2CrO_4) étaient préparées à partir de réactifs purs (MERCK), recristallisés dans de l'eau bidistillée.

7. Spectroscopie dans le visible. — L'appareil qui a servi pour la détermination de la position des bandes d'absorption dans le visible est un spectroscope de HARTRIDGE (16), (17), étalonné avec des raies de longueurs d'onde connues (lampe à arc de mercure). Cet appareil dont l'organe dispersif est un réseau, produit par un dispositif approprié deux spectres

inversés et placés l'un au-dessus de l'autre. Pour mesurer la longueur d'onde d'une raie, on amène en coïncidence les raies homologues des deux spectres inversés en déplaçant l'un des spectres à l'aide d'un tambour gradué. L'appareil donne d'après les mesures de M. VLÈS une précision de ± 2 U. A pour des centres de bandes de 20-30 U. A. de largeur.

En réalité la mesure porte dans cet appareil sur le centre géométrique de la bande, et non pas son «centre physique» (longueur d'onde correspondant au sommet). Mais les bandes du permanganate étant des bandes étroites, et en travaillant, au surplus, avec des solutions diluées ($c = 6.10^{-1}$ m) sous faible épaisseur, on peut pratiquement confondre le centre géométrique et le «centre physique» des bandes étudiées.

8. Spectrophotométrie dans le visible. — Nous supposons connues les bases théoriques de la photométrie en général, et de la spectrophotométrie en particulier. Les mesures de la présente étude ont été faites ¹⁾ avec un spectrophotomètre GLAN. Cet appareil a été utilisé dans des conditions fixées par VLÈS en 1921 (18). Un abaque de corrections permettait de déterminer la position exacte de la portion étudiée du spectre et rendait inutiles les mesures des deux côtés du zéro de l'analyseur. La concentration des solutions était, suivant les cas, 5 ou 6.10^{-1} mol gr/l; les cuves utilisées étaient des cuves spectrophotométriques de 1 cm d'épaisseur utile et avec bloc de verre de même épaisseur pour faire la tare [VLÈS (18)].

9. Spectrographie dans l'ultra-violet. — Le spectrographe utilisé pour les spectres qualitatifs est un appareil JOBIN et YVON, avec optique en quartz, diacaustique plane et échelle des longueurs d'onde, utilisant des plaques 9×24 cm (17a) (fig. 1). Pour vérifier l'échelle des longueurs d'onde on peut photographier sur la même plaque que le spectre étudié, un spectre d'émission du mercure qui provient d'une lampe à arc de mercure, dont la lumière est dirigée sur la fente du spectrographe par un prisme en quartz à réflexion totale. La source de lumière était une lampe à hydrogène CHALONGE et LAMBREY, modèle DUNOYER. On sait que cette lampe, dans laquelle une décharge électrique traverse de l'hydrogène sous la pression de quelques millimètres de mercure, donne dans

¹⁾ par M. VLÈS.

l'ultraviolet un spectre continu d'origine moléculaire sur lequel se détachent quelques raies de l'hydrogène (dans le visible) de même que quelques raies du silicium. La lumière traverse une fenêtre en quartz et est concentrée par une lentille en quartz sur la fente du spectrographe (fig. 1 bis, voir la planche hors-texte p. 24).

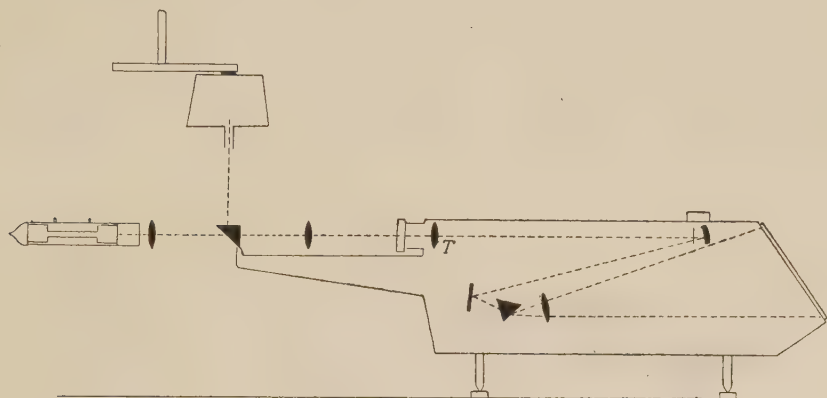


Fig. 1. — Montage spectrophotométrique de l'Institut de Physique Biologique. Spectrographe Jobin à Yvon avec lampe à hydrogène (à gauche) et lampe à mercure (en haut).

Nous faisons sur chaque plaque 14 photographies en commençant par le solvant pur (solution tampon de phosphate, acidifiée ou alcalinisée), et en photographiant ensuite des solutions de plus en plus concentrées. Les concentrations étaient choisies de façon que chacune d'elles augmentât de $4/3$ par rapport à la précédente. L'épaisseur de la cuve était de 1 cm.

CONCENTRATIONS DE MnO^4K

N°	1	2	3	4	5	6	7	
Conc.	0	2,18	2,92	3,90	5,18	6,9	9,24	$\cdot 10^{-4}$ mol-gr/l

N°	8	9	10	11	12	13	14	
Conc.	12,32	16,38	21,8	29,2	39,0	51,8	100	$\cdot 10^{-4}$ mol-gr/l

10. Spectrophotométrie dans l'ultra-violet. — La technique utilisée a été celle établie antérieurement par M. VLÈS (19). Nous allons en donner un résumé succinct en renvoyant pour plus de détails au mémoire cité.

Le dispositif se compose d'un spectrographe PELLIN (fig. 2) avec optique en quartz, monté en spectrophotomètre par l'introduction d'un diaphragme rectangulaire sur la lentille du collimateur, d'une lampe au mercure de GALLOIS, fonctionnant sous 6 A, 120 V, dont la lumière est projetée sur la fente du spectrographe par une lentille de condensation en quartz. On photographie alternativement solvant et solution

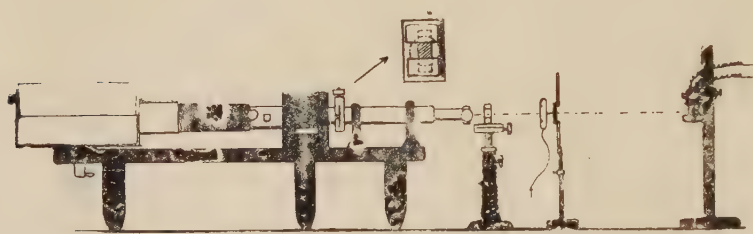


Fig. 2. — Spectrophotomètre pour l'ultraviolet, schéma, d'après VLÈS (19).

en modifiant l'intensité lumineuse d'une façon connue. La modification de l'intensité de la lumière à l'aide du diaphragme rectangulaire se fait en déplaçant les côtés du diaphragme perpendiculaires à l'arête du prisme, à l'aide d'un tambour gradué en centièmes de mm; ceci permet de faire varier la surface utile de la lentille, donc aussi l'intensité du flux dans des proportions connues; la surface est évidemment proportionnelle à la distance L des côtés mobiles du diaphragme. On cherche à déterminer les combinaisons L/L_0 telles que, pour une longueur d'onde donnée, les égalités de noircissement de la plaque photographique correspondent à des $\lg I/I_0$ connus. En pratique, en désignant par L et I la distance des côtés mobiles du diaphragme et l'intensité du flux lumineux pour la solution, et par L_0 et I_0 les valeurs correspondantes pour le solvant, on choisit des valeurs de L et L_0 telles, que $\lg L/L_0$ (qui est égal à $\lg I/I_0$) soit compris entre 0,10 et 1,0.

Les photographies voisines correspondent à des variations de $\text{clg } I/I_0$ de 0,05 jusqu'à $\text{clg } I/I_0 = 0,50$, et ensuite à des variations de 0,10 jusqu'à $\text{clg } I/I_0 = 1,0$. Ceci oblige de prendre le domaine de $\text{clg } I/I_0 = 0,10$ à 1,0 sur deux clichés suivant les schémas ci-dessous:

HAUTEURS DU DIAPHRAGME

$\text{clg } I/I_0$	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
	I						
Solvant (L_0)	14,5	15,25	16,0	16,75	17,50	18,25	19,0
Solution (L)	11,5	10,80	10,10	9,42	8,77	8,15	5,56
	II						
$\text{clg } I/I_0$	0,45	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
	I						
Solvant (L_0)	19,75	20,50	22,0	23,50	25,0	26,0	27,0
Solution (L)	7,0	6,48	5,53	4,99	3,96	3,27	2,70
	II						

Nous utilisons des plaques LUMIÈRE, étiquette bleue, 6×24 cm. La spectrographie faite, on les développait dans un révélateur standard. Les lectures des plaques¹⁾ étaient faites sur un négatoscope en interpolant au besoin entre les valeurs successives des cologarithmes de deux paires de spectres (fig. 3, v. la planche hors texte p. 24).

Le repérage des longueurs d'onde se faisait en utilisant des raies du mercure dont la position est bien connue.

Les solutions de permanganate avaient une concentration égale à 5,5 ou $6,5 \cdot 10^{-1}$ mol. gr/l, elles étaient contenues dans des cuves avec joues fixes, en quartz, dont l'épaisseur était: 5,5; 6,2 ou 10 mm. Pour la vérification de la loi de BEER, les épaisseurs et les concentrations variaient dans d'autres

1) effectuées par M. VLÈS.

limites que nous donnerons lors de l'exposé de cette étude. Les longueurs d'onde, sur lesquelles on faisait les lectures de $\text{clg } I/I_0$, furent choisies d'après les premiers essais comme permettant de caractériser les modifications de l'absorption en fonction du pH: ce furent $\lambda = 245 \text{ m}\mu$ (côté de la bande extrême); $270 \text{ m}\mu$ (minimum relatif d'absorption); $315 \text{ m}\mu$ (sommet principal de la «bande de SORET»; $350 \text{ m}\mu$ (contrefort antérieur de la «bande de SORET»).

DEUXIÈME PARTIE

Étude du spectre d'absorption du permanganate de potassium

A. MISE EN SÉRIE DES BANDES D'ABSORPTION DU PERMANGANATE

1. Les mesures anciennes sur la position des bandes d'absorption du permanganate de potassium avaient donné des résultats contradictoires d'un auteur à l'autre, comme le montre le tableau de la page suivante.

Les écarts sont souvent assez considérables et dépassent l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Néanmoins, depuis 1919 on a essayé à diverses reprises d'exprimer par des formules mathématiques la distribution des bandes.

Or des expériences préliminaires nous ont donné pour des solutions de même concentration, mais de pH différents, des spectres d'absorption dans l'ultraviolet assez dissimilaires au point de vue quantitatif. Avant d'entreprendre une étude systématique des divers domaines spectraux au point de vue photométrique, nous avons effectué une recherche de la position des bandes d'absorption.

2. Résultats expérimentaux. — Nous n'avons pas étudié le domaine *infra-rouge*; les quatre chiffres figurant au tableau sont pris dans le travail de TAYLOR (106).

POSITION DES BANDES D'ABSORPTION DU SPECTRE VISIBLE DE $MnO \cdot K$, D'APRÈS DIFFÉRENTS AUTEURS.

Nom de l'auteur	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	λ_7	λ_8	λ_9	λ_{10}
Bremer			574,9	550,9	521,0	505,8	486,4			
Christiansen			567	556	523	504				
Formanek			571,0	547,3	525,0	505,4	487,0	407,7	451,4	439,5
Formanek	637		570,7	547,0	525,2	504	486,5		455,0	439,5
Hantzsch			572	546	527	507	488			
Hartley					534—529	513—505	495—485	478—470		
Hiebendaal			581—567	553—541	532—518	508—495	485—480			
Lecoq de Boisbaudran			570,3	546,5	524,6	501,5	485,1	469,1	451,3	
Morton et Bolton			574	547	556	506,5	489			
Pulfrich			570,5	547,1	525,0	505,4	491,1			
Stöckl (conc.)			564,5	541,0	522,5	506,5	487,5			
— (dil.)			565,5	546,5	526,5	505,0	489,0			
Taylor			571,0	552,8	531,0	511,0	491,9	475,0		
Vierordt			582—572	558—544	539—521	512—502	494—486			
Viterbi			569,7	547,4	526	506	488,1	469,5	451,2	439,5
Viès	637	59(5)	571,6	546,2	524,1	502,9	485,2		454	43(5)

Remarque importante. — Les quatre bandes de TAYLOR ont été établies pour le permanganate de potassium solide et pulvérisé finement [(106) p. 856]. En étudiant dans le domaine visible avec le même spectroscopie le MnO^4K pulvérisé et en solution aqueuse, cet auteur trouve, pour la poudre et pour la solution, les longueurs d'onde qui correspondent aux nombres d'ondes suivants:

(poudre)	17.313	18.100	18.921	19.724	20.530	21.317
(solution)	17.331	18.090	18.832	19.569	20.330	21.053

[(106) pp. 861 et 862].

qui prouvent que, dans les deux cas, il y a au moins approximativement des sommets de bandes aux mêmes endroits; ceci a été d'ailleurs trouvé antérieurement par VOGEL.

Nous citons donc les bandes de l'*infrarouge* sous toutes réserves et comme première approximation.

BANDES DANS L'INFRA-ROUGE.

I	II	III	IV
12.7 μ	12.0 μ	11.25 μ	5.8 μ

Dans le domaine *visible* du spectre et en employant la technique indiquée (spectroscopie HARTRIDGE) on trouve, suivant le pH, des valeurs différentes.

Nous donnons ci-dessous le tableau des valeurs trouvées pour les bandes principales.

A côté des bandes principales, il y a dans la partie visible du spectre du permanganate des bandes plus faibles qui ont été mesurées par plusieurs auteurs. Les chiffres en italiques ci-dessous ont été trouvés antérieurement par M. VLÈS pour des solutions non tamponnées. Les chiffres en caractères ordinaires correspondent à pH 8,7. Le spectre visible du MnO^4K comporte ainsi 10 bandes:

	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
m μ	63(5)	59(6)	570,0	546,1	524,0	504,0	485,(3)	47(2)	45(5)	43(5)

POSITION DES BANDES DU VISIBLE EN FONCTION DU pH.

pH	1,75		3		4		4,62		5,25		6,7							
	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé						
(en Å)	5701	5700	1	5705	5704	— 1	5701	5699	— 2	5707,5	5703,5	— 4	5705	5706	— 1	5698	5699	+ 1
	5459	5461	+ 2	5165	5465	0	5457	5459	+ 2	5461,3	5460,0	— 1	5465	5465	0	5457	5459	+ 2
	5245	5242	— 3	5245	5244	— 1	5240	5239	+ 1	5242,4	5242,2	0	5241	5246	+ 5	5241	5239	— 2
	5040	5041	+ 1	5012	5042	0	5036	5036	0	5040,9	5038,1	— 3	—	—	—	5037	5037	0
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4811,0	4852,0	+ 1	—	—	—	—	—	—

pH	7		7,4		7,5		8,35		8,7						
	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé	trouvé	calc. — culé					
° (en Å)	5715	5715	0	5693	5673	0	5702	5699	— 3	5699	0	5705	5705	0	
	5470	5470	0	5455	5159	3	5457	549	2	5461	5460	— 1	5461	5461	0
	5248	5255	7	5243	5240	— 3	5240	5209	— 1	5246	5242	— 4	5240	5242	2
	5045	5048	3	5041	5041	0	5036	5037	1	5041	5072	1	5040	5039	— 1
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

NOTE. «trouvés»: valeurs expérimentales; «calculés»: valeurs calculées d'après la formule de la p. 26.

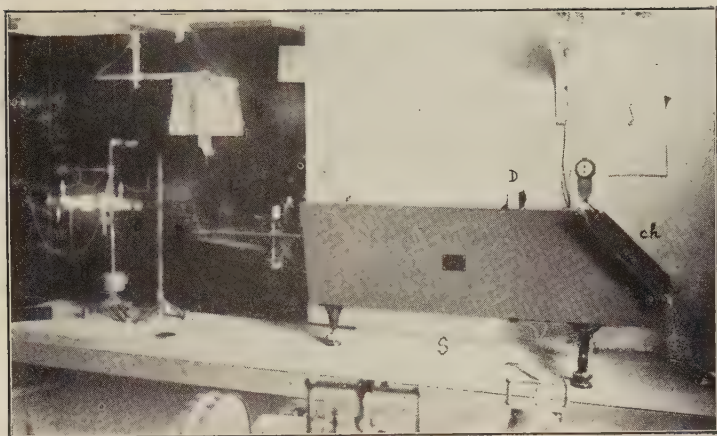


Fig. 1 bis, — Installation spectrographique, ultraviolette, d'après VLÈS (47).

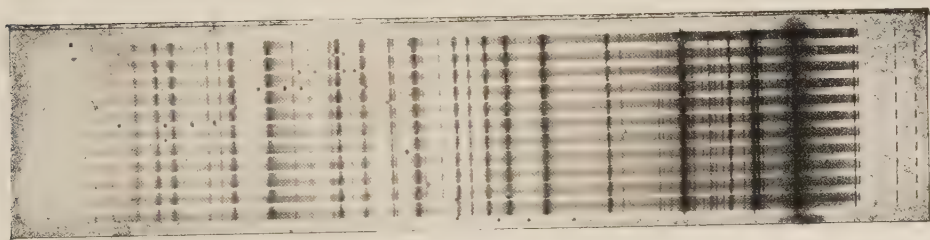


Fig. 3. — Cliché spectrophotométrique (6×24) obtenu avec le spectrographe Pellin, d'après VLÈS (19).

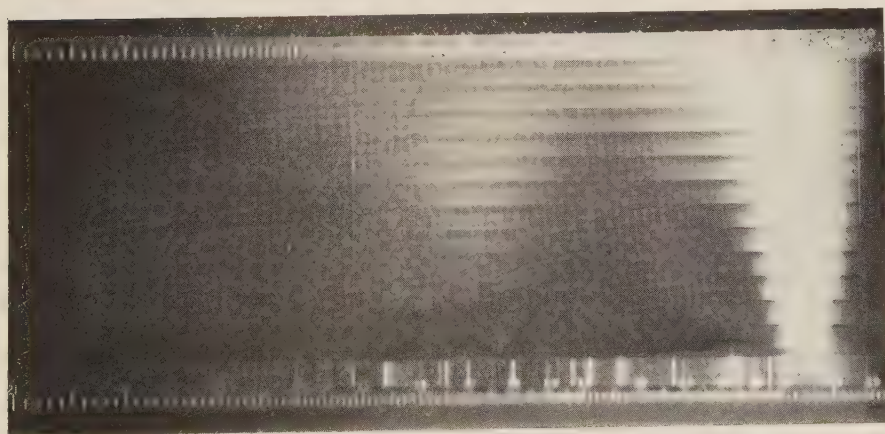


Fig. 4. — Spectre d'absorption, dans l'ultraviolet, d'une solution aqueuse de permanganate de potassium.

Pour l'ultraviolet, avec le dispositif décrit (spectrographe JOBIN & YVON avec optique en quartz), les longueurs d'onde étaient:

XV	XVI	XVII	XVIII	XIV	XX
35(0)	34(2) ?	333	326	318	310
XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXVI
304	297	290 ?	285 ?	24(0)	230

(fig. 4, planche hors texte)

pour les pH suivants:

1,75 2,65 7,30 8,23 8,75

Un essai d'enregistrement d'un de nos spectrogrammes au microphotomètre enregistreur CHALONGE-LAMBERT a été fait obligeamment par Mlle LIFSZYTZ au laboratoire de M. le Professeur URBAIN. Nous donnons ci-dessous une reproduction du graphique tracé par l'appareil (fig. 5). On voit les bandes

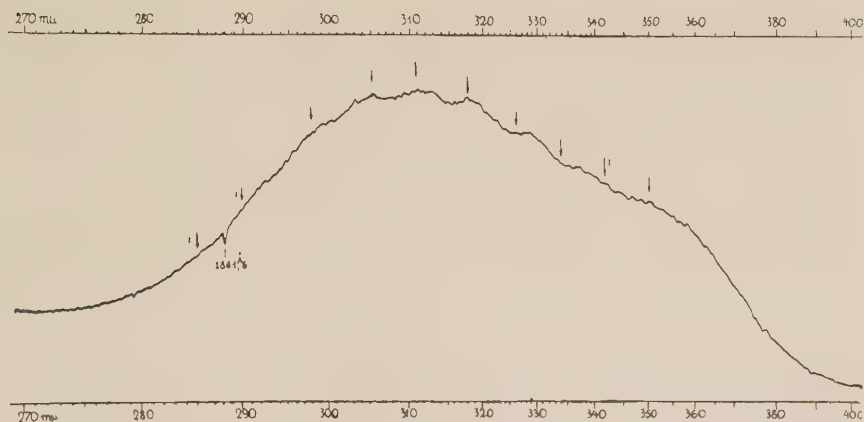


Fig. 5. — Enregistrement d'un photogramme au microphotomètre enregistreur de CHALONGE et LAMBERT.

étroites se placer sur le grand domaine d'absorption λ 280-360 $m\mu$ sous forme de petites excroissances qui quantitativement ont à peine une influence sur l'absorption (les bandes étroites se traduisent par une différence de 3% environ, de l'ordre de grandeur des variations données par la lecture des clichés quantitatifs).

Aspect général du spectre. — L'aspect du spectre entre $\lambda = 200 \text{ m}\mu$ et $\lambda = 700 \text{ m}\mu$ est donc le suivant: il y a, dans le visible et dans l'ultraviolet, deux grands intervalles d'absorption, partiellement résolubles en bandes étroites; ces domaines se terminent vers les grandes longueurs d'onde par des contreforts larges (non quantifiables) et sont entourés par trois minima d'absorption. Au-dessous du minimum ultraviolet de $\lambda 270$, l'absorption se continue par une bande large dont le sommet tombe vers $245 \text{ m}\mu$ et passe ensuite à un domaine de forte absorption vers la fin de l'ultraviolet du quartz.

3. Critique des résultats obtenus. — a) *Partie visible.* — Pour la détermination au HARTRIDGE de la position des bandes, on a procédé par interpolation en se basant sur les valeurs expérimentales des raies du mercure. Dans ce but, on calculait l'équation d'étalonnage du tambour du spectroscope, équation qui était de la forme suivante:

$$\lambda = \lambda_0 + a x - b x^2,$$

où $\lambda_0 = 491,6 \text{ m}\mu$; a et b sont des constantes empiriques, a est voisine de 19 et b de 0,02; x est la division du tambour du spectroscope HARTRIDGE pour la longueur d'onde étudiée comptée à partir de la division qui correspond à $\lambda = 4916 \text{ U. A.}$

L'exactitude des valeurs obtenues est de $\pm 2 \text{ U. A.}$ Les écarts observés sont supérieurs au maximum d'erreur possible.

b) *Partie ultraviolette.* — Aucune variation de la position des bandes n'a pu être observée à l'échelle des spectrogrammes. L'erreur est de l'ordre de $\pm 3 \text{ U. A.}$ Le résultat négatif de nos recherches n'exclut pas une réussite avec des moyens techniques plus puissants.

4. Bases théoriques des mises en série. — On sait que les bases théoriques de la mise en série des bandes d'absorption se relient à la théorie de l'atome de BOHR et à la théorie des quanta de PLANCK. Jusque vers 1913 on supposait, que l'absorption consistait en une *résonance* de vibrateurs (résonateurs) contenus dans la matière et dont la fréquence de la vibration propre était une harmonique de celle des radiations absorbées (PLANCK (1895), DRUDE (1900), M. A. LORENTZ; LORD

KELVIN (1901) etc...). A partir de ces données les calculs du nombre de vibreurs $p.N$. e/m ($p.N$ = nombre de vibreurs par mol. gr., e/m = charge élect./masse du vibreur) pour une bande d'absorption donnée furent faits pour le permanganate de potassium par KÖNIGSBERGER (55) en 1911. Depuis 1913, en se basant sur le modèle atomique de BOHR, on a admis que l'absorption de la lumière est due à des passages des niveaux énergétiques des électrons, des atomes ou de la molécule à des valeurs supérieures; les fréquences des bandes d'absorption étant déterminées par l'équation de PLANCK-EINSTEIN

$$\gamma = \frac{E_e + E_v + E_r}{h}$$

On arrive à rendre compte des bandes d'absorption en attribuant les bandes de l'infra-rouge lointain à la rotation moléculaire; celles de l'infra-rouge proche, du visible et jusqu'à l'ultraviolet du quartz à des vibrations interatomiques; celles de l'ultraviolet lointain (de SCHUMANN) enfin à l'action des électrons. Ces trois facteurs interviennent également dans la structure des bandes.

La considération des séries permet de déterminer plusieurs paramètres moléculaires, comme les distances interatomiques, les moments d'inertie des molécules ou des groupes d'atomes.

Par l'introduction de questions énergétiques, le problème de l'absorption se trouve relié au problème de l'activation moléculaire. Nous renvoyons pour les calculs correspondant à KRATZER (56), (57), SOMMERFELD (50), V. HENRI (49), V. HENRI et ERRERA (50).

5. Mises en série antérieures. — En 1919, VLÈS (111), à la suite de recherches sur la mise en série des spectres de matières colorantes (1914), donna une mise en série des bandes d'absorption du spectre visible du permanganate, qui se ramenait à la forme de l'équation de DESLANDRES

$$\lambda = \lambda_0 + An + Bn^2 + Cn^3$$

ou

$$1/\lambda = 1/\lambda_0 + an + bn^2 + cn^3$$

où a , b , c sont des constantes, n est entier et λ_0 la bande fondamentale (Cette équation rendait également compte du

maximum ultraviolet, redéterminé pour $n = 19$). VLÈS arrêta son équation au terme en n^3 . Une pareille équation de degré supérieur à 1 correspond d'après SOMMERFELD au cas, où la plus grande partie du moment d'inertie du groupe absorbant est indépendante de la rotation (SOMMERFELD (59), p. 492-572). Depuis 1919 plusieurs mises en série ont été publiées par divers auteurs; tous se basaient sur l'idée que les fréquences correspondant aux bandes du permanganate de potassium sont des harmoniques. Les équations proposées sont donc toutes de la forme $1/\lambda = 1/\lambda_0 + a n$, où a est une constante, n un nombre entier (nombre quantique, désignant les niveaux énergétiques) et λ_0 la bande fondamentale.

Voici un tableau des constantes proposées par les différents auteurs.

FORMULES PROPOSÉES POUR MISES EN SÉRIE.

	$\lambda = \lambda_0 + A' n + B' n^2 + C' n^3$ (en $m\mu$)	
VLÈS	$\lambda_0 = 571.0 \quad A' = -24.65, B' = +1.00, C' = -0.022$	
1919	$1/\lambda = 1/\lambda_0 + A n + B n^2 + C n^3$ (en cm^{-1})	
	$1/\lambda_0 = 17516, A = 740, B = 4, C = -0.4^1)$	
ADINOLFI 1920	$1/\lambda = 1/\lambda_0 \pm A n$ (cm^{-1})	$1/\lambda_0 = 19030, A = 753$
HAGENBACH et PERZY 1922	$1/\lambda = 1/\lambda_0 \mp A n$	$1/\lambda_0 = 15825, A = 747$
TAYLOR 1929	$1/\lambda = 1/\lambda_0 + A n$	$1/\lambda_0 = 17313, A = 797$

6. Conclusions des résultats expérimentaux. — A partir des données expérimentales, nous avons pu exprimer deux séries, l'une pour le visible, l'autre pour l'ultraviolet et qui se rattachent l'une et l'autre à la bande IV de TAYLOR.

Remarque. — Il ne pouvait s'agir ici que d'une première approximation, la position des bandes infra-rouges n'étant pas connue pour la solution aqueuse mais seulement pour la poudre de cristaux.

¹⁾ Les quatre dernières valeurs sont inédites.

Pour le visible

$$1/\lambda = 1/\lambda_0 + A n - B n^2 \quad n \text{ de } 20 \text{ à } 28 \quad (\text{I})$$

Pour l'ultraviolet

$$1/\lambda = 1/\lambda_0 + a n \quad n \text{ de } 38 \text{ à } 45 \quad (\text{II})$$

où $\lambda_0 = 5,8 \mu$ ($1/\lambda_0 = 1725$), $a = 743^1$) et A et B dépendent du pH de la solution. Voici le tableau des variations de A et de B en fonction du pH.

pH	1,75	3	4	4,62	5,25	6,7	7	7,4	7,8	8,35	8,7
A	814	806,7	807,7	808,4	810	810,5	804	822	810	813,5	805,5
B	-1,15	-0,83	-0,83	-0,9	-1,0	-0,97	-0,77	-1,5	-0,97	-1,12	-0,77

7. Calcul du moment d'inertie d'un groupe atomique à partir des spectres d'absorption. — Les calculs de KRATZER (56) pour des molécules biatomiques (hydrogènes halogénés) ont montré que le coefficient B de n^2 dans l'expression de la fréquence ν en fonction du nombre quantique n (éq. 1) est relié au moment d'inertie J par une expression assez simple, de la forme suivante:

$$B' = \frac{k h}{4 \pi^2 J}, \quad \text{ou} \quad B = \frac{k h}{4 \pi^2 c J} \quad (\text{III})$$

dans laquelle h est la constante de PLANCK ($6,55 \cdot 10^{-27}$), c = vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^{10}$ et k est une valeur caractéristique pour le cas étudié.

D'après KRATZER à partir de l'expression de l'énergie potentielle existant entre les atomes,

$$E_{\text{pot}} = \frac{-e^2}{r} \left(1 - \sum \frac{c_i}{r^i} \right)$$

on obtient par les substitutions

¹) Dans un précédent mémoire (VLÈS, F. et SIMCHEN, A. — C. R. Ac. Sc., t. 193, p. 581) existe une faute d'impression, $a = 725$ qui devrait être $a = 743$.

$$\varrho = \frac{r}{r_0} = \frac{\text{distance interatomique}}{\text{dist. à l'état de repos}}, \quad \xi = \varrho - 1$$

l'expression

$$E_{\text{pot}} = -4 \pi^2 \nu_0^2 J \left(\alpha - \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2 \varrho^2} - b \xi^3 + d \xi^4 + \dots \right) \quad (\text{IV})$$

dont les coefficients constants $b, d, \dots$ entreront dans l'expression de k de l'équation (III).

$$k = \frac{3}{2} + \frac{15}{2} b + \frac{3}{2} d - \frac{15}{4} b^2 = \frac{3}{2} + K \quad (\text{V})$$

V. HENRI et ses élèves, dans une série de mémoires, ont utilisé les calculs de KRATZER en les appliquant à des molécules bien plus grandes (composés halogénés du benzène). Pour cela, comme les valeurs de b et de d des eq. (IV) et (V), étaient petites pour l'H² ($b_{\text{H}^2} = 0,04$ et d encore bien plus petit (S. A. SCHÖR (58), ils ont admis que ces quantités étaient négligeables et ont posé

$$K = 0, \text{ donc } k = \frac{3}{2} \text{ et } B = \frac{3 h}{8 \pi^2 c J} \quad (\text{VI})$$

D'autre part, KRATZER (57), en 1922, trouva d'après HEURLINGER que $k = 3/2 + K$ pouvait prendre les valeurs 3 pour l'azote, 5 pour le cyanogène, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} k_{(\text{CN})^2} &= 3 & K_{(\text{CN})^2} &= \frac{3}{2} \\ k_{\text{N}_2} &= 5 & K_{\text{N}_2} &= \frac{7}{2} \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

les valeurs de K ne sont donc pas toujours négligeables et les équations (VI), ne sont pas toujours d'une approximation suffisante.

D'après KRATZER on a, $K + 3/2 \geq 0$ (le cas particulier $K + 3/2 = 0$ correspond aux vibrations harmoniques). Par conséquent, une série avec termes en n^2 fournit d'après l'équation (III) la valeur du moment d'inertie

$$J = k \cdot \frac{h}{4\pi^2 c} \cdot \frac{1}{B} = k \cdot 554 \cdot 10^{-40} \cdot \frac{1}{B} \quad (\text{VIII})$$

à un facteur k près. Si, d'autre part, on peut atteindre le moment d'inertie par des considérations établies sur des données expérimentales, autres que les valeurs spectrales, et où interviennent aussi des paramètres moléculaires, on pourra, par comparaison, tirer la valeur de k , laquelle d'après l'éq. (V) est reliée directement aux constantes de l'expression de l'énergie potentielle E_{pot} de la molécule (eq. VI).

8. Calcul du moment d'inertie de l'ion permanganique MnO^4- à partir des spectres des rayons X. — Une étude du permanganate de potassium cristallisé au moyen des rayons X faite par M. MOONEY (126) en 1931, a fourni à cet auteur les résultats suivants. La cellule unitaire du permanganate de potassium est orthorhombique et contient 4 molécules; ses dimensions sont $a = 9,09$ U.A.; $b = 5,72$ U.A.; $c = 7,41$ U.A. Les atomes d'oxygène occupent les sommets d'un tétraèdre presque ¹⁾ régulier, la distance moyenne entre eux étant 2,62 U.A. L'atome de potassium est entouré de 9 atomes d'oxygène, à une distance de 2,97 U. A. En calculant d'après ces données le moment d'inertie du groupe MnO^4 par rapport à un axe d'inertie passant par l'atome de Mn et les centres de deux arêtes opposées du tétraèdre, formé par les atomes d'oxygène, on obtient

$$J_x = 605 \cdot 10^{-40} \quad (\text{IX})$$

La distance moyenne Mn-O est égale au rayon de la sphère circonscrite à un tétraèdre régulier d'arête égale à la distance moyenne entre deux atomes d'oxygène. Ce qui est frappant, c'est l'analogie cristallographique du groupe MnO^4 avec d'autres groupes AX^4 , par exemple SO^4 , observée d'ailleurs également pour le spectre infrarouge (TAYLOR 1929). Or,

¹⁾ Les arêtes du tétraèdre formé par les atomes d'oxygène du groupe MnO^4 ont en réalité les longueurs suivantes: 2,70; 2,62; 2,54 et 2,53 U. A. (126). Ce tétraèdre est, comme on le voit, très voisin d'un tétraèdre régulier dont l'arête a pour longueur 2,62 U. A. C'est sur ce tétraèdre régulier que nous raisonnerons. — Une disposition analogue des atomes d'oxygène dans le groupe XO^4 fut signalée par JAMES et WOOD, en 1925.

pour le tétraèdre régulier les trois axes d'inertie sont égaux. D'autre part, un calcul facile montre que le moment d'inertie est le même pour les axes cristallographiques Λ_2 (qui sont, à la symétrie du tétraèdre, les résidus des axes Λ_1 du système régulier) et pour les axes Λ_3 (sur lesquels se trouve la plus petite distance Mn-O; dans ce cas, la distance des atomes d'oxygène à l'axe d'inertie est plus grande que dans le cas précédent, mais par contre il y en a un de moins, car l'axe Λ_3 passe par l'atome de Mn *et* un atome d'oxygène).

9. Calcul du moment d'inertie de l'ion permanganique MnO_4^{1-} à partir des spectres d'absorption. — Le premier tableau du n° 6 donne la variation de B en fonction du pH; la relation entre le terme B et le moment d'inertie J est donnée par les formules (III), où intervient en plus le facteur

$$k = \frac{3}{2} + K = \frac{3}{2} + \frac{15}{2} b + \frac{3}{2} d - \frac{15}{4} b^2 \quad (\text{n° 7, éq. V})$$

L'expression

$$\frac{J}{k} = \frac{\hbar}{4 \pi^2 c} \cdot \frac{1}{B} = 55,4 \cdot 10^{-40} \cdot \frac{1}{B} \quad (\text{X})$$

varie donc avec le pH (fig. 6). A priori il est impossible de prévoir, si cette variation est due à une variation de k seul, avec J constant (variation de l'énergie potentielle interne de l'ion MnO_4^{1-} sans changement du moment d'inertie) ou à une variation simultanée de J et de k .

Remarque. — Une variation de J est toujours accompagnée d'une variation de E_{pot} donc de k .

Une comparaison de J/k avec J, tiré du calcul des rayons X (éq. IX. n° 8), donnerait la valeur

$$l = k \cdot \frac{J_x}{J} \quad (\text{XI})$$

que nous avons fait figurer dans le tableau ci-dessous.

pH	1,75	3	4	4,62	5,21	6,7	7	7,4	7,8	8,35	8,7
B	1,15	0,833	0,833	3,9	1,0	0,966	0,767	1,5	0,967	1,12	0,767
$\frac{J}{k} \times 10^{40}$	48,2	66,5	66,5	61,5	55,4	57,3	72,3	36,9	47,3	59,4	72,3
l	1,25	0,91	0,91	0,98	1,09	1,05	0,835	1,64	1,05	1,23	0,835

Les variations observées semblent prouver qu'il existe, suivant le pH de la solution, plusieurs états successifs auxquels donne naissance l'ion MnO^{4-} en solution, et contraire-

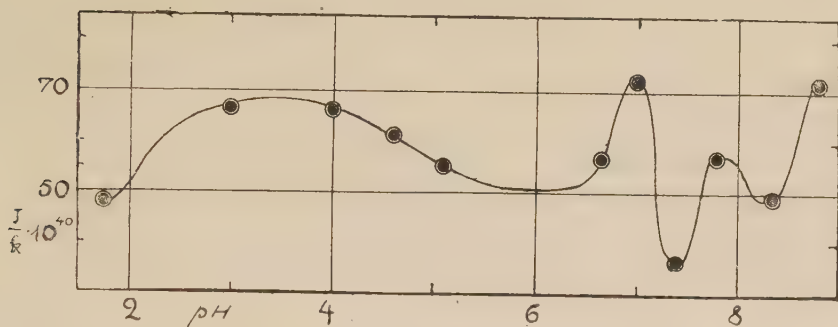


Fig. 6. — Moment d'inertie relatif de l'ion permanganique, en fonction du pH.

ment à ce qu'admettait HANTZSCH (82) en 1910: «que l'on n'avait jamais remarqué des variations dues à des formes différentes par leurs propriétés optiques, et par leur caractère chimique».

B. SPECTROPHOTOMÉTRIE DANS L'ULTRAVIOLET

a) Vérification de la loi de BEER

1. — On sait que la loi de BEER-LAMBERT que nous écrirons sous sa forme logarithmique,

$$\text{clg } I/I_0 = k \cdot c \cdot l \quad (\text{I})$$

exprime la réciprocité entre la concentration et l'épaisseur de la solution.

En faisant varier c et l d'une façon connue, et en déterminant les valeurs correspondantes de $\text{clg } I/I_0$ par un dispositif spectrophotométrique approprié, on obtient pour les valeurs de $\text{clg } I/I_0 = f(c, l)$ et si la loi de BEER s'applique, une droite dont la pente donne la constante k :

$$k = \frac{\text{clg } I/I_0}{c \cdot l} \quad (\text{II})$$

La vérification de la loi de BEER peut se faire de deux manières différentes, soit en faisant varier c à l constant, et en observant la variation de $\text{clg } I/I_0$ (VIERORDT 1873) (109), soit en faisant varier c et l en sens inverse, de façon que $cl =$ constante et en observant la constance de $\text{clg } I/I_0$ (KNOBLAUCH 1891) (54).

Nous avons employé la première de ces méthodes.

2. Loi de BEER. Domaine visible. — L'étude a été déjà faite par plusieurs auteurs; VIERORDT (109) en 1873 étudia les solutions de permanganate de potassium entre $c = 1.10^{-4}$ et 16.10^{-4} mol. gr/l environ (de 1/64 à 1/4 mgr/cc) et trouva une proportionnalité rigoureuse entre c et k . Parmi les auteurs

MnO^4K

VÉRIFICATION DE LA LOI DE BEER DANS L'ULTRAVIOLET.

A. Epaisseur 1^{cm} 0

c	1,6	2,0	2,65	3	4	4,4	4,6	5	5,3	6 . 10 ⁻⁴ mol gr/l
clg I/I ₀ (240)	37	42	52	23?	59 71	68	79	78	77	98
— (315)	30	26	44	46	57 72	68	78	78	80	98
— (360)	17	12	26	46	32 37	31	49	37	44	60

B. Epaisseur 0^{cm} 62

c	4	5	6	8 . 10 ⁻⁴ mol gr/l
c . l	2,6	3,1	3,7	5,2 . 10 ⁻⁴
clg I/I ₀ (240)	50	60	69	82
— (315)	43	62	63	87
— (360)	15	34	30	37

C. Epaisseur 5^{cm} 32

c	0,5	0,8	1 . 10 ⁻⁴ mol gr/l
c . l	2,66	4,26	5,32 . 10 ⁻⁴
clg I/I ₀ (240)	52	82	92
— (315)	48	70	92
— (360)	26	38	67

les plus récents, G. et H. KRÜSS en 1909 (90) étudient des solutions de 4 à 64.10^{-4} mol. gr/l env. (1/16 à 1 mgr/cc) et trouvent un accord approximatif avec les résultats de VIERORDT, mais jugent l'approximation suffisante pour se servir de la loi de BEER dans le dosage spectrophotométrique le l'ion MnO^{4-} . F. VLÈS, en 1921 (18), examine des solutions 10^{-4} et $0,5.10^{-4}$ mol. gr/l, et trouve qu'elles suivent la loi de BEER. HAGENBACH et PERZY en 1922 (80), trouvent que la loi de BEER se vérifie pour le permanganate de potassium à 5% près.

3. Loi de BEER. Domaine ultraviolet. — Une vérification de la loi de BEER dans l'ultraviolet n'avait pas été faite antérieurement. VITERBI (110) s'en sert, mais ne la démontre pas. Nous avons effectué cette étude au moyen de la méthode décrite antérieurement pour la spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Nous avons travaillé avec trois cuves différentes dont les épaisseurs respectives sont (moyennes de 10 mesures au pied à coulisses):

A: 0,62 cm B: 1,00 cm C: 5,32 cm.

Les concentrations des solutions étaient comprises entre 0,5 et $8,2.10^{-4}$ mol. gr/l. Etant donné que nous étions obligés de travailler constamment avec des solutions fraîches (puisque l'absorption ultraviolette de solutions diluées de permanganate de potassium varie avec le temps), les solutions étaient entièrement indépendantes entre elles. En effet, tous les clichés furent pris moins de 15 minutes après préparation des solutions. Le pH des solutions était compris entre 2,60 et 2,70 unités pH (mesuré à l'électrode à hydrogène). Nous donnons ci-dessous les chiffres et les graphiques obtenus pour les λ 240, 315 et 360 $m\mu$, ils nous montrent que, dans le domaine ultraviolet, les solutions diluées et tamponnées de permanganate de potassium obéissent très suffisamment à la loi de BEER (fig. 7).

Les différences observées représentent la grandeur de l'erreur accidentelle corrélative à de telles mesures, erreur due à la fois au vieillissement des solutions, aux écarts dans l'évaluation des concentrations, aux irrégularités des temps de pose, et à la lecture des clichés.

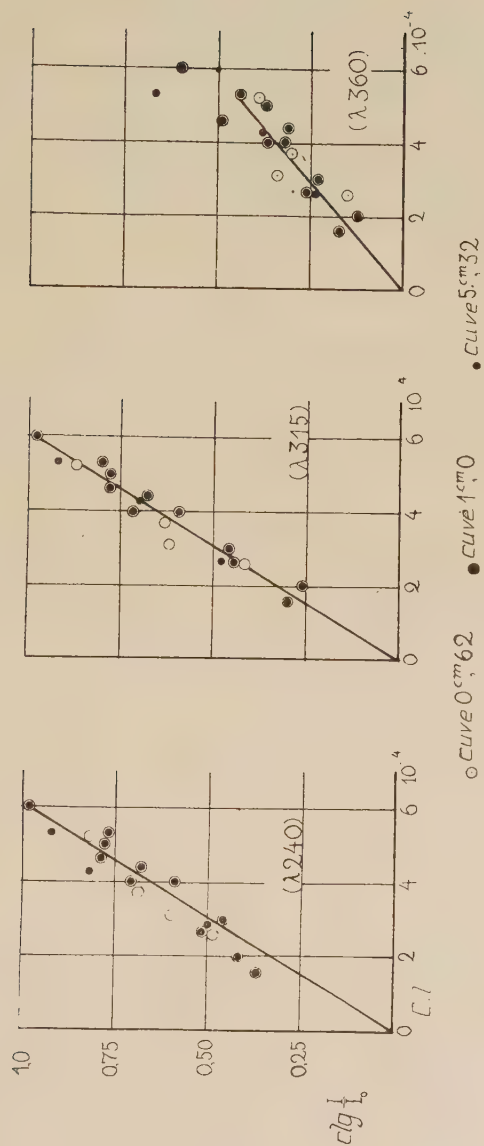


Fig. 7. — Vérification de la loi de BEER dans l'ultraviolet.

Ordonnées: $\lg. 1/10$, abscisses: $c. l.$

VILÈS et SIMCHEN (112a)

b) Variation des rapports d'absorption avec le pH

4. **Technique de la recherche des constituants.** — La caractérisation d'un spectre d'absorption comprend plusieurs degrés: 1° l'étude dite «qualitative» comportant la détermination de la position des bandes d'absorption; 2° la détermination, par voie spectrophotométrique, des densités optiques ¹⁾ pour les différentes régions spectrales et de leurs rapports φ .

On sait que la densité optique, pour une longueur d'onde λ , est proportionnelle dans beaucoup de cas à la concentration c et à l'épaisseur l de la solution absorbante (loi de BEER-LAMBERT)

$$\text{clg } I/I_0 = k \cdot c \cdot l \quad (\text{I})$$

où k est la constante d'absorption, caractéristique pour la solution et la longueur d'onde λ étudiée ²⁾. Les spectrophotomètres fournissent comme résultats d'expérience soit directement les densités optiques, soit des données avec lesquelles on détermine les $\text{clg } I/I_0$.

Cas d'un corps absorbant dissous. — Les rapports des densités optiques, plus simplement «rapports d'absorption» (VIÈS), se calculent dans le cas le plus simple (solution d'un seul corps absorbant) de la façon suivante:

La loi de BEER-LAMBERT s'écrit

$$\text{pour } \lambda_1: \quad (\text{clg } I/I_0)_{\lambda_1} = k_1 \cdot c \cdot l \quad (\text{II})$$

$$\text{pour } \lambda_2: \quad (\text{clg } I/I_0)_{\lambda_2} = k'_1 \cdot c \cdot l \quad (\text{III})$$

d'où

$$\frac{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda_1}}{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda_2}} = \frac{k_1}{k'_1} = \varphi \text{ (constante)} \quad (\text{IV})$$

1) On appelle densité optique pour une longueur d'onde λ l'expression $(\text{clg } I/I_0)_\lambda$, dans laquelle I et I_0 représentent l'intensité lumineuse transmise et incidente pour la longueur d'onde considérée.

2) VIERORDT (109), puis HÜFNER employèrent les coefficients d'extinction $A_\lambda = c \cdot l$: $(\text{clg } I/I_0)$ (c'est-à-dire l'inverse des coefficients d'absorption k), que VIERORDT avait nommé «rapports d'absorption». Il importe de ne pas les confondre avec les rapports d'absorption, qui sont des quotients de deux densités logarithmiques, donc de deux «rapports d'absorption» A_λ de VIERORDT.

c'est-à-dire que le rapport de deux densités optiques est, pour la solution d'un corps donné, une constante indépendante de l'épaisseur et de la concentration.

Cas de deux corps absorbants dissous. — Dans le cas de deux corps absorbants en dissolution, de concentrations respectives c_1 et c_2 (et dont les constantes d'absorption sont: k_1 et k_2 pour λ_1 ; k'_1 et k'_2 pour λ_2), la densité optique est la somme des deux densités optiques relatives aux corps dissous, on aura donc

$$\begin{array}{ccc} \text{(dens. opt. rel.} & \text{(dens. opt. rel.} & \\ \text{au corps 1)} & \text{au corps 2)} & \\ (\text{clg } I/I_0) = (\text{clg } I/I_0)_{1,\lambda} + (\text{clg } I/I_0)_{2,\lambda} & & \text{(V)} \end{array}$$

par conséquent

$$(\text{clg } I/I_0) = k_1 \cdot c_1 \cdot l + k_2 \cdot c_2 \cdot l = (k_1 c_1 + k_2 c_2) l \quad \text{(VI)}$$

et le rapport φ prendra la valeur suivante:

$$\varphi = \frac{k_1 c_1 + k_2 c_2}{k'_1 c_1 + k'_2 c_2} \quad \text{(VII)}$$

et d'où

d'où, par un calcul élémentaire, on pourra déduire la valeur du rapport

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\varphi k'_2 - k_2}{k_1 - \varphi k'_1} \quad \text{(VIII)}$$

Dans le cas où les deux corps absorbants sont deux tautomères en équilibre, on aura $c_1 + c_2 = C$ (constante), d'où, le degré de tautomérisation (VLÈS) étant

$$R = \frac{c_1}{c_1 + c_2} = \frac{c_1}{C},$$

$$\varphi = \frac{k_1 + k_2 (1/R - 1)}{k'_1 + k'_2 (1/R - 1)} \quad \text{(VII bis)}$$

Cas général. — Dans le cas général, on aura

$$\lg (I/I_0)_\lambda = \sum (e \lg I/I_0)_{j,\lambda} = l \sum k_j c_j$$

$$\varphi = \frac{\sum k_j c_j}{\sum k'_j c_j}$$

Avantages de l'emploi de φ . — L'emploi du rapport φ au lieu d'une fonction plus simple des constantes d'absorption, comme par exemple la densité elle-même, se trouve justifié par les avantages que comporte son utilisation.

1) Toutes les erreurs *systématiques* qui s'introduisent en facteurs dans l'absorption (dues par exemple à l'imperfection de l'appareil) s'éliminent, puisque les rapports d'absorption sont des valeurs *relatives*.

2) Les rapports φ permettent de calculer le rapport c_1/c_2 des concentrations de deux corps absorbants dissous.

3) Enfin, grâce aux rapports φ , on peut caractériser un spectre d'absorption sans devoir s'occuper de l'épaisseur et de la concentration de la solution (si la loi de BEER s'applique) (VLÈS).

5. Relation du rapport φ avec le pH. — Supposons un indicateur d'acidité qui soit un acide de la formule générale AH.

Appliquons à sa transformation tautomère la loi de dissociation d'OSTWALD; on aura:

$$K = \frac{H^+ \cdot A^-}{AH} \quad (IX)$$

où K est la constante d'équilibre, H^+ et A^- représentent les concentrations d'ion hydrogène et de la forme tautomère plus acide (supposée entièrement dissociée). AH est la concentration de la forme tautomère moins acide. Posons $A^- = c_1$ et $AH = c_2$, il vient:

$$K = H^+ \cdot \frac{c_1}{c_2} \quad (X)$$

ce qui s'écrit sous forme logarithmique:

$$\lg K = \lg H^+ + \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (XI)$$

Employons la notation classique $pA = -\lg A = \lg 1/A$, et substituons pour c_1/c_2 la valeur trouvée (éq. VIII):

$$pH = pK + \lg \frac{\varphi k'_2 - k_2}{k_1 - \varphi k'_1} = F(\varphi) \quad (XII)$$

d'où on tire

$$\varphi = \frac{k_1 \cdot 10^{pH - pK} + k_2}{k'_1 \cdot 10^{pH - pK} + k'_2} = f(pH) \quad (XIII) \quad (VLÈS)$$

La courbe qui représente $pH = F(\varphi)$ ressemble à une courbe $a \operatorname{tg} x$ (entre $-\pi/2$ et $+\pi/2$). En appliquant la relation (XII) à l'étude de quelques indicateurs de pH, VLÈS (23) trouva que certains indicateurs donnent en effet des valeurs qui s'accordent bien avec les résultats prévus par la théorie (parfois moyennant une constante supplémentaire, facteur de l'expression $\lg c_1/c_2$). D'autres indicateurs par contre (par exemple le violet cristal) fournissent des points qui correspondent à des courbes $pH = F(\varphi)$ plus compliquées et qui semblent se composer de *plusieurs branches* dont chacune a la forme simple prévue par l'équation XII. Pour expliquer les anomalies trouvées, VLÈS dut admettre l'existence, en fonction du pH, de plus de deux constituants, qui s'équilibrent entre eux deux à deux à un pH donné, comme le font deux formes tautomères.

En retournant le problème et en étudiant $\varphi = f(pH)$ (XIII), on trouve une courbe en S dans le cas d'indicateurs «normaux» (qui suivent l'équation XII) (par exemple rouge crésol [orthocrésol-sulfonephthaléine]), et une courbe composée de plusieurs branches, chacune de la forme d'un S dans le cas d'indicateurs «anormaux». Cette méthode a été appliquée par VLÈS et ses collaborateurs à l'étude de nombreuses substances dissoutes dans l'eau et envisagées à la façon d'indicateurs; elle peut servir à déterminer les états, par lesquels passe une molécule ou un ion absorbant si ces états possèdent des rapports φ différents, c'est-à-dire des spectres différents [Bibliographie: (28) (29) (30) (31) (34) (35) (38) (39) (44) (45) (46) (112)] (figures 8, 9 et 10). Chaque état existe à l'intérieur d'un certain domaine de pH; chaque

branche de la courbe $\varphi = f(\text{pH})$ correspond à la coexistence de deux états successifs qui sont seuls en solution aux extrémités de la branche.

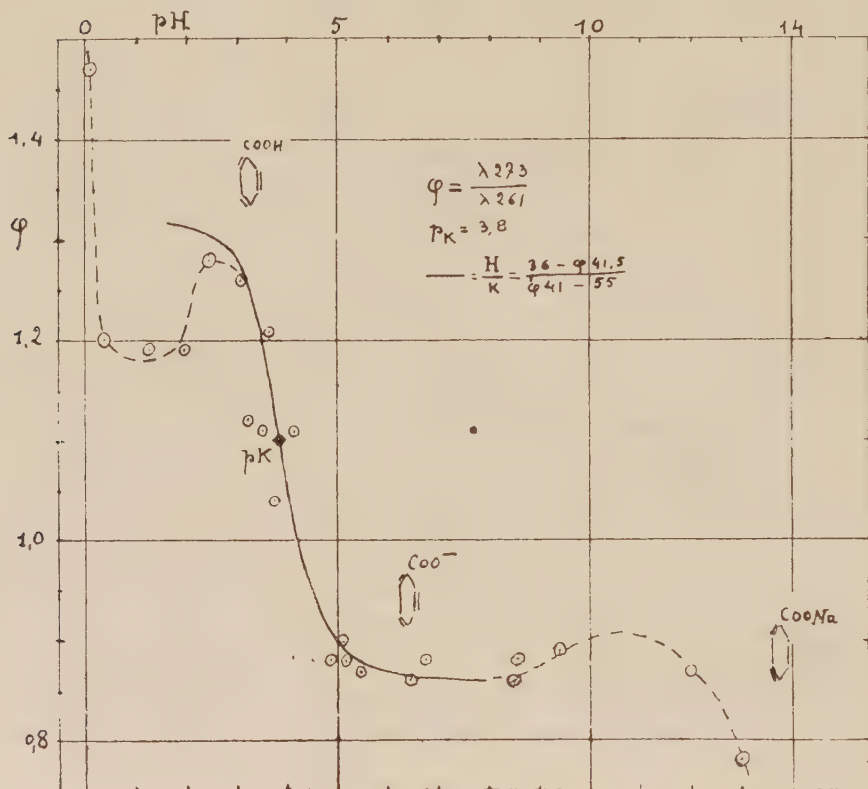


Fig. 8. — Courbe des rapports φ , en fonction du pH, pour l'acide benzoïque, d'après VLÈS et GEX (29).

Les points d'inflexion des branches correspondent à des abscisses égales aux «pK» ($pK = \text{clg } K$, K est la constante de la loi de masses qui commande l'équilibre entre deux états successifs voisins), c'est-à-dire à des pH, pour lesquels les concentrations de deux états successifs voisins sont égaux.

6. Résultats. — Nous donnons nos résultats pour MnO_4K dans le tableau pp. 44-45 et dans les figures pp. 47-48. La première colonne contient les pH des solutions et les colonnes suivantes les rapports d'absorption

$$\varphi_1 = \frac{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda = 315 \text{ m}\mu}}{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda = 270 \text{ m}\mu}} \quad \varphi_2 = \frac{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda = 350 \text{ m}\mu}}{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda = 245 \text{ m}\mu}}$$

$$\varphi_3 = \frac{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda = 315 \text{ m}\mu}}{(\text{clg } I/I_0)_{\lambda = 245 \text{ m}\mu}}$$

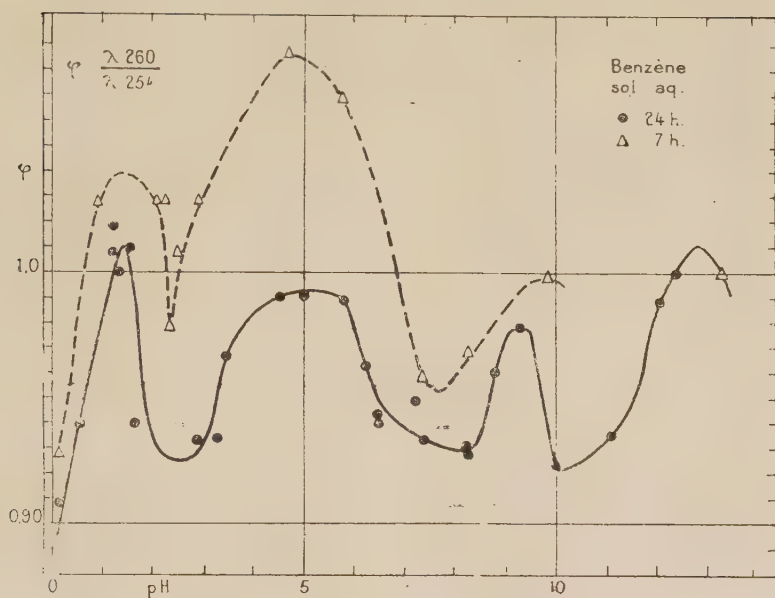


Fig. 9. — Courbe des rapports φ , en fonction du pH, pour le *benzène*, d'après VLÈS et GEX (31).

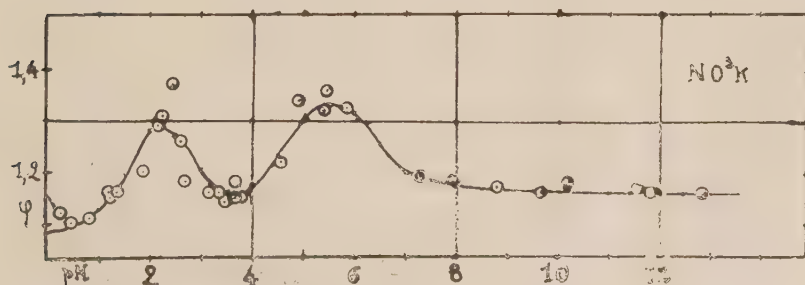


Fig. 10. — Courbe des rapports φ , en fonction du pH, pour l'acide et l'ion nitrique, d'après SIEGLER-SORU (44).

RAPPORTS D'ABSORPTION φ EN FONCTION DE pH.

PREMIÈRE SÉRIE.

pH	$\varphi_1 = \frac{(\lambda 315)}{(\lambda 270)}$	$\varphi_2 = \frac{(\lambda 350)}{(\lambda 245)}$	$\varphi_3 = \frac{(\lambda 315)}{(\lambda 245)}$
2,0	2,4	0,76	1,11
2,33	5,5	0,83	1,45
4,8	5,2	0,82	1,15
6,0	4,6	0,87	1,48
6,35	2,6	0,74	1,22
6,8	env. 5	1,0	1,53
7,4	env. 5	0,92	1,27
8,3	env. 5	0,91	1,52
8,65	2,45	0,76	1,22
8,75	2,62	0,78	1,38

DEUXIÈME SÉRIE.

pH	φ_1	φ_2	φ_3
0,96*	3,6	0,86	1,28
0,98	3,1	0,96	1,28
1,19*	3,5	0,96	1,27
1,31*	3,3	0,72	1,21
1,66	2,4	0,68	1,04
1,87	3,1	0,86	1,28
2,01	2,4	0,84	1,28 — 1,34
2,06	4,8	1,0	1,50
2,40	—?	0,95	—
3,05	4,7	0,97	1,42
3,08	6,1	1,00	1,44
3,75	4,25	1,05	1,48
4,58	3,1	0,76	1,35
4,76	4,1	0,88	1,19
5,52	4,85	1,02	1,14
6,05	4,2	1,0	1,50
6,62	3,35	0,94	1,40
6,80	4,7	1,03	1,20
7,05	4,75	0,62	1,26
7,45	2,75	0,94	1,32

pH	φ_1	φ_2	φ_3
7,80	3,15	1,02	1,40
8,0	3,4	0,97	1,27
8,32	3,95	0,92	1,34
8,60	2,6	1,13	1,25
8,65	3,1	0,88	1,32
8,65	3,3	0,96	1,37
9,32	2,65	0,98	1,14
9,72	2,9	0,92	1,38
9,96	3,1	0,72	1,22
10,19	4,9	1,11 ?	1,64 ?
10,39	4,15	0,77	1,21
10,88	5,3	0,77	1,33
11,06	4,3	0,94	1,04
11,21	2,4	0,70	1,03
11,96	2,7	0,72	1,03
12,43	2,0	0,83	0,96
12,75	3,6	0,92	1,22
12,85*	2,5	0,90	1,04
13,02	3,2	0,78	1,13
13,18*	3,3	0,76	1,11

*) Solutions non tamponnées.

Une première série a été faite en acidulant les solutions avec de l'acide chlorhydrique, dans la seconde série, on a remplacé l'acide chlorhydrique par l'acide ortophosphorique.

Afin d'éliminer des erreurs systématiques qui auraient pu se glisser, nous n'avons pas fait les spectrogrammes dans l'ordre des pH.

7. Erreurs. — Dans une mesure photométrique faite par des moyens spectrographiques, l'erreur peut provenir: 1° de l'expérience, c'est-à-dire de la réalisation spectrogramme; 2° de la lecture de la plaque.

Les erreurs dues à l'expérience peuvent provenir de plusieurs causes différentes. Le fait d'utiliser les mêmes solutions pour une plaque et l'emploi des variables φ éliminent les erreurs systématiques. Les erreurs qui proviennent des fautes — mêmes légères — sur les temps de pose — sont plus gênantes; elles viennent s'ajouter à celles qui proviennent de la lecture des plaques. Nos expériences sur la validité, dans le domaine ultraviolet, de la loi de BEER, nous ont donné

l'ordre de grandeur de l'erreur à laquelle on peut s'attendre dans les expériences. Il est inférieur à $\pm 0,05$ dans le cas des subdivisions du $\text{clg } I/I_0$ à 0,1, et inférieur à $\pm 0,03$ dans les subdivisions du $\text{clg } I/I_0$ à 0,05. (Voir le tableau du n° 1,0 1^{re} partie, p. 19.)

Comme, d'autre part, les grandeurs des $\text{clg } I/I_0$ qui correspondent au noircissement égal, à λ constant, sur la plaque photographique, changent en fonction du pH, l'erreur ne sera pas la même sur toute l'étendue de l'échelle des pH; elle dépendra de la valeur absolue du rapport φ et de ses composantes au pH donné.

Considérons $\varphi_1 = \text{clg } I/I_0 (\lambda 315\text{m}\mu) : \text{clg } I/I_0 (\lambda 270)$. Lorsque φ_1 est voisin de 5, alors $\text{clg } I/I_0 (\lambda 315)$ est voisin de 1,0 et $\text{clg } I/I_0 (\lambda 270)$ de 0,20; ou le premier de 0,70 et le second de 0,14. Dans le premier cas, les valeurs limites de φ_1 seront 1,05/0,17 = 6,18 et 0,95/0,23 = 4,13, ce qui donne une valeur de ± 1 pour 5; dans le second cas, les valeurs limites sont 0,75/0,11 = 6,8 et 0,65/0,17 = 3,85, donc env. $\pm 1,5$ pour 5. Dans les régions, où φ_1 a la valeur de 2,5, le $\text{clg } I/I_0 (\lambda 315)$ vaut env. 1,0 et le $\text{clg } I/I_0 (\lambda 270)$ vaut 0,40, ou bien env. 0,70 et 0,28. Les valeurs limites seront, premier cas: 1,05/0,37 = 2,84 et 0,95/0,43 = 2,21, donc $\pm 0,32$ env.; second cas: 0,75/0,25 = 3,0 et 0,65/0,31 = 2,1, donc $\pm 0,45$ env.

On aura donc le tableau suivant des erreurs maxima possibles:

φ_1	5	2,5
$\text{clg } I/I_0$ 0,25 à 1,0	$\pm 1,0$	$\pm 0,32$
$\text{clg } I/I_0$ 0,10 à 0,70	$\pm 1,5$	$\pm 0,45$

Les erreurs expérimentales sont évidemment inférieures et l'expérience le prouve bien par l'accord des résultats obtenus souvent à des époques très différentes, avec des cuves différentes et même à des températures différant de 2 à 3° C. De plus, afin d'éviter la possibilité d'une erreur systématique, nous avons adopté le principe de ne pas prendre successivement des clichés correspondant à des valeurs successives de pH.

Les variations de φ_1 vont de 2 à 6, elles sont donc supérieures aux erreurs maxima possibles. La courbe φ_1 (pH) n'est évidemment qu'une courbe d'interpolation qui joint les 50 points expérimentaux (sur 12 unités de pH).

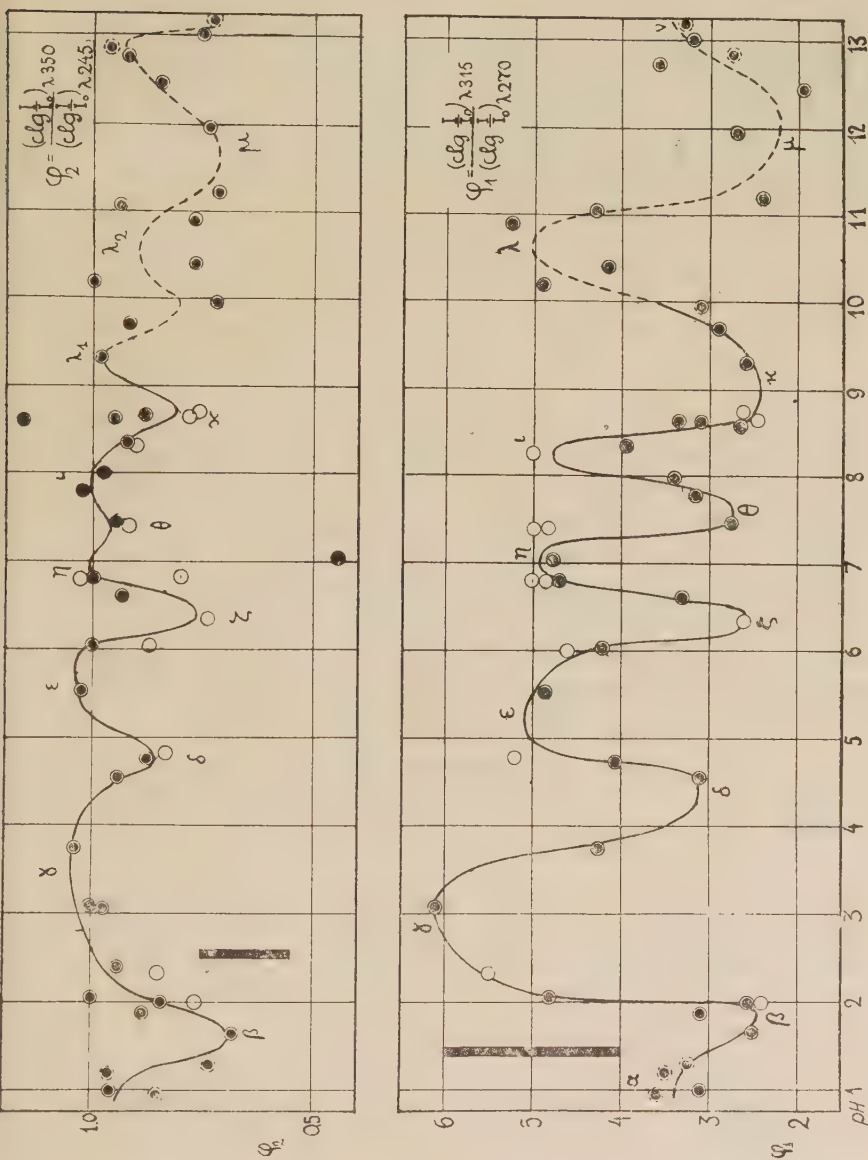


Fig. 11. Courbes, en fonction du pH, des rapports φ_1 et φ_2 du spectre d'absorption du permanganate de potassium.

8. Conclusions. — Tous les spectrogrammes qui ont servi à établir les chiffres du tableau du paragraphe précédent, ont été pris dans les 10-12 minutes après préparation de la solution afin d'exclure toute possibilité de réaction secondaire et pour être ainsi, dans tous les cas, dans des circonstances semblables.

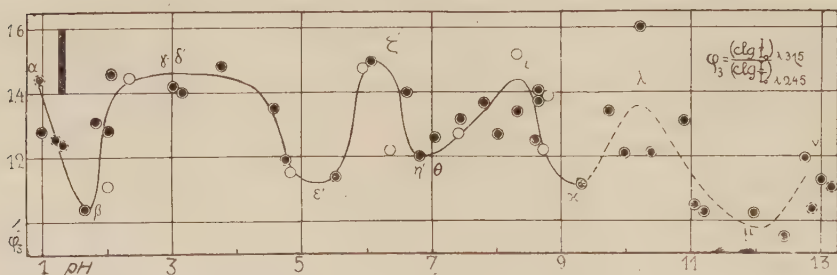


Fig. 12. — Courbe, en fonction du pH, des rapports φ du permanganate de potassium.

Les graphiques $\varphi_1 = \varphi_1(\text{pH})$, $\varphi_2 = \varphi_2(\text{pH})$ et $\varphi_3 = \varphi_3(\text{pH})$, (fig. 11 et 12) nous indiquent que, en fonction du pH, les solutions tamponnées de permanganate de potassium renferment un certain nombre de constituants. Ceci vient appuyer la conclusion de l'étude sur le moment d'inertie de certaines formes auxquelles donne naissance l'ion permanganique MnO^{1-} . Le permanganate de potassium étant un électrolyte fort, nous avons dissociation complète en ions, de plus, le spectre d'absorption est dû essentiellement à l'ion MnO^{1-} . Nous avons donc un certain nombre d'états qui se forment à partir des ions MnO^{1-} et qui ont des propriétés optiques différentes; nous avons désigné ces états par les lettres grecques $\alpha, \beta, \dots, \mu, \nu$.

Les pK (= pH de demi-transformation des états successifs, v. à ce sujet II^e partie, n^o 4) entre deux états successifs, peuvent être évalués grossièrement d'après les courbes expérimentales; on trouve:

Etats succ.	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ	ν
pK		1,5	2,0	4,0	4,9	6,1	6,7	7,2	7,8	8,5	9,5	11	12,5
		(calc.)											

A partir de pH 9,5 environ nous avons marqué les courbes des φ en traits interrompus puisque, à ces pH élevés, des

réactions se produisent au sein de la solution, qui se traduisent par un phénomène de TYNDALL; nous l'avons observé en éclairant les solutions de MnO_4K (contenues dans des tubes à essai en verre) par la lumière provenant d'une lampe à arc convenablement diaphragmée.

9. Vieillessement des solutions. — Ayant remarqué le phénomène de TYNDALL dans certaines solutions de MnO_4K , nous avons étudié systématiquement par la spectrophotométrie ultraviolette la variation des rapports d'absorption avec l'âge des solutions diluées, surtout à des pH élevés (fig. 13 et 14).

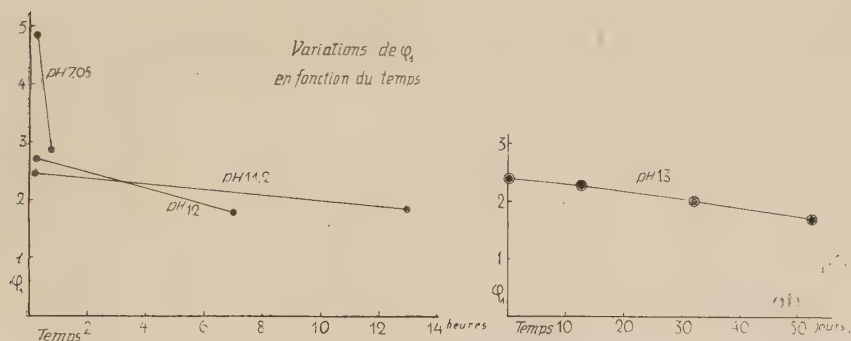


Fig. 13 et 14. — «Vieillessement» de solutions acides et neutres du permanganate de potassium. «Vieillessement» d'une solution alcaline (pH 13) du permanganate de potassium.

VIEILLESSEMENT DES SOLUTIONS DE MnO_4K .

pH	ζ_1	ζ_2	Temps
3,05	4,7	0,97	après 12 minutes
3,49	1,7	0,68	» 40 heures
7,05	4,85	0,44	» 15 minutes
7,05	2,85	0,88	» 45 minutes
11,21	2,46	—	» 10 minutes
	1,84	—	» 14 heures
	2,72	—	» 13 heures
11,96	1,84	—	» 14 minutes
	1,78	—	» 7 heures
13,0	2,4	—	» 10 minutes
	2,27	—	» 12 jours 14 heures
	2,0	—	» 32 jours
	1,44	—	» 52 jours 16 heures

Il s'ensuit que le rapport φ_1 diminue si l'âge de la solution diluée augmente, et que cette diminution dépend du pH initial. Dans un cas, le pH du solvant variait en même temps. Dans une solution très alcaline (pH 13) cette diminution de φ_1 avec le temps est plus petite que pour certaines solutions bien plus acides et qui correspondent à des maxima de la courbe $\varphi_1 = \varphi_1(\text{pH})$.

Considérons de plus près les rapports d'absorption. Pour φ_2 le numérateur et le dénominateur sont du même ordre de grandeur (φ_2 est voisin de l'unité). φ_1 est le rapport de deux $\text{clg } I/I_0$ dont l'un est assez fort (sommet de la bande de SORET), mais dont l'autre par contre est un minimum d'absorption; la séparation d'une seconde phase diffusant de la lumière telle qu'elle est indiquée par le phénomène TYNDALL, touchera d'abord ce minimum, si par exemple cette phase diffuse la lumière.

Pour des solutions alcalines, dont le pH était 13, nous n'avons jamais eu de transformation complète en manganate. Même 52 jours $\frac{1}{2}$ après préparation de la solution, la teinte n'avait atteint que le bleu-violacé, et malgré une certaine quantité de précipité, la présence de permanganate de potassium fut prouvée par le spectre d'absorption de la solution. Une stabilité analogue du permanganate dissous envers les alcalis purs a été signalée par FORCHHAMMER en 1820 (66) et par THÉNARD en 1856 (72). La même solution, mise en présence de substances réductrices — même en petites quantités — se transforme en moins d'une minute en solution de manganate, qui à son tour continue sa décomposition en oxydes hydratés de manganèse et en permanganate. Nous aurons par la suite l'occasion de revenir sur la question du «vieillissement» des solutions du permanganate de potassium.

10. **Interprétation des sinuosités des courbes représentant les rapports d'absorption.** — Nous avons essayé de calculer le pK de l'acide permanganique H MnO^4 par les formules classiques suivantes:

$$\text{pK} = \text{clg } K, \quad K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{MnO}^4]}{[\text{H MnO}^4]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C$$

α = degré de dissociation, C = concentration).

Or, malheureusement, la loi d'OSTWALD ne s'applique pas à l'acide permanganique ni au permanganate, comme on peut le vérifier aisément en calculant $K = f(C)$ à partir des conductivités, données par une table de constantes (2):

APPLICATION DE LA LOI DE DILUTION
A L'ACIDE PERMANGANIQUE.

C . .	2	5	10	20	50	70	100	200	500 . 10^{-3} mol gr/1
K . .	0,121	0,228	0,275	0,377	0,577	0,698	0,841	1,24	1,91

APPLICATION DE LA LOI DE DILUTION
AU PERMANGANATE DE POTASSIUM.

C	0,5	1	2	5	10	20	50	70	100 . 10^{-3} mol . gr/1
K	0,0406	0,0507	0,0674	0,106	0,15	0,20	0,309	9,362	0,433

Ces calculs ne sont qu'approchés à cause du manque de précision des données théoriques sur la dissociation des électrolytes forts. La valeur de K varie avec la concentration. En interpolant entre deux chiffres du tableau relatif au permanganate de potassium, pour la concentration employée, on obtient $pK = 1,3-1,4$ ce qui correspondrait à la première branche du côté acide des courbes φ . Les autres branches des courbes φ sont à attribuer aux divers états successifs auxquels l'ion MnO^{4-} donne naissance.

C. SPECTROPHOTOMÉTRIE DANS LE VISIBLE

1. — L'étude photométrique de la partie visible du spectre d'absorption du permanganate a fait l'objet de plusieurs recherches que nous avons signalées dans l'historique du permanganate (I^e p., n° 3). Les chiffres que nous allons donner ont été obtenus avec la méthode que nous avons indiquée (I, B, n° 8). Ont été examinés les maxima spectrophotométriques; les minima d'absorption qui se trouvent des deux côtés du large domaine d'absorption occupant la majeure partie du visible, se trouvent en dehors du champ du spectrophotomètre. Nous avons donc comparé à des pH différents, les rapports des constantes d'absorption ou, ce qui revient au même, puisque la loi de BEER s'applique, les rapports des $\text{clg } I/I_0$ des différentes bandes étroites du domaine visible. A priori, les mesures n'ont donc pas la même signification que pour l'ultraviolet, où nous avons un rapport maximum: minimum d'absorption (φ_1) et des rapports d'absorption de deux bandes larges (φ_2, φ_3) (II, n° 2).

2. Résultats — Les valeurs trouvées n'ont pas donné de variations sensibles avec le pH. Nous donnons ci-dessous quelques-uns des chiffres obtenus:

RAPPORTS SPECTROPHOTOMÉTRIQUES $\varphi = (\lambda \text{ 526}) / (\lambda \text{ 489})$.

	pH 1,69	pH 2,56
$\text{clg } I_1. (\lambda = 526)$	1,374	1,52
$\text{clg } I/I. (\lambda = 489)$	0,648	0,725
φ	2,12	2,10

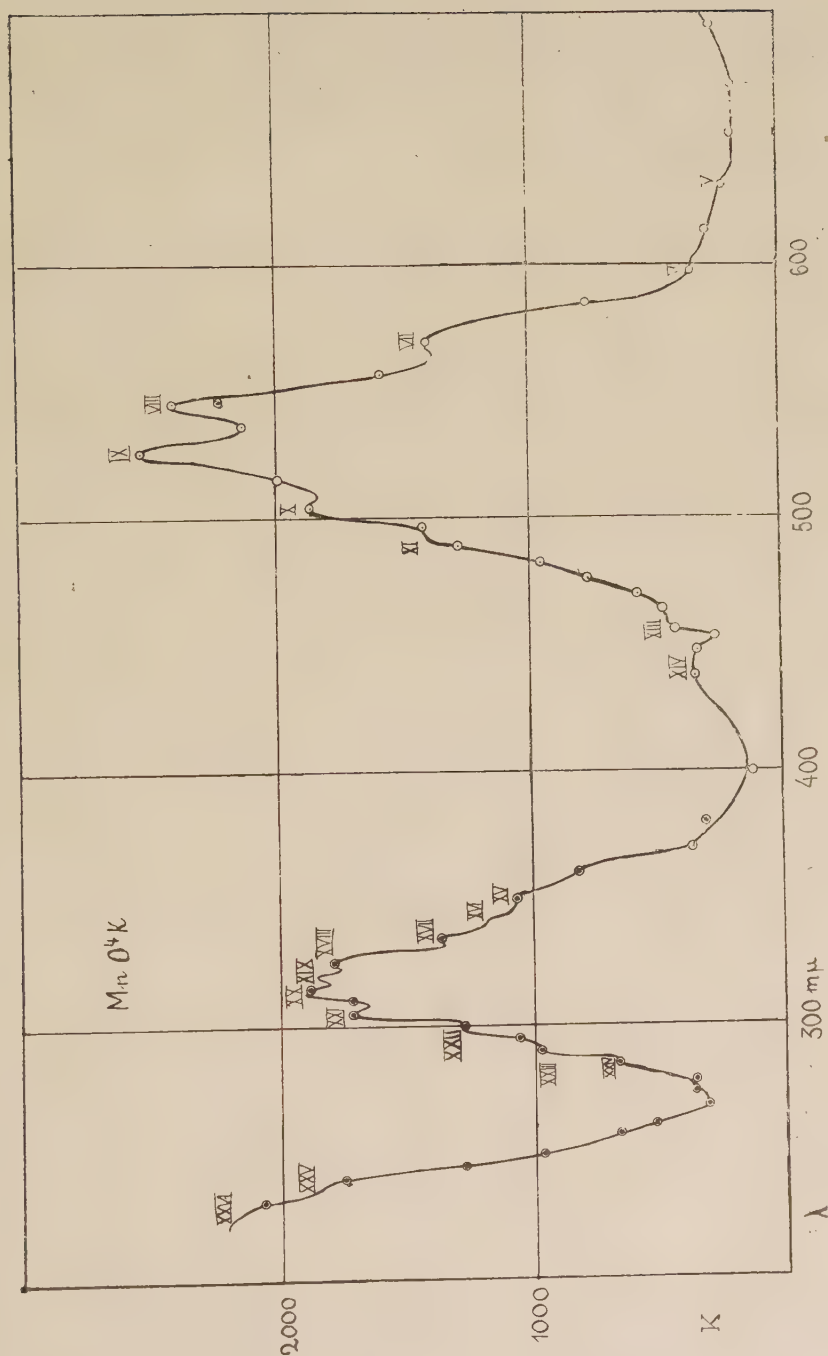


Fig. 15. — Spectre d'absorption de 230 à 700 $\text{m}\mu$ du permanganate de potassium en solution aqueuse diluée.
Abscisses: longueurs d'onde; ordonnées: coefficients d'absorption [d'après VLÈS et SIMCHEN (112a)].

3. Conclusion. -- Nous donnons ci-dessous sur un graphique l'allure d'ensemble de la courbe d'absorption du permanganate de potassium de λ 225 à λ 700 $m\mu$ env., obtenue en raccordant les mesures du spectre visible et celles de l'ultra-violet (fig. 15). Il en résulte que le maximum dans le visible est plus fort que celui de l'ultraviolet.

TABLEAU DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION DU MnO^4K DISSOUS.
A PH 2,45.

λ ($m\mu$)	$k \cdot 10^{-3}$	lg k	λ ($m\mu$)	$k \cdot 10^{-3}$	lg k
232	2,06	3,314	437,5	0,35	2,544
40	1,755	244	47,5	0,334	524
45	1,275	105	53,6	0,27	431
50	0,97	2,987	56,6	0,425	628
257	0,667	2,824	463,8	0,472	2,674
61	0,515	712	69,8	0,575	760
68	0,303	481	76,5	0,774	889
74	0,364	561	82,6	0,955	980
278	0,364	2,561	489,3	1,28	3,107
85	0,667	824	96,5	1,412	150
90	0,97	987	504,2	1,865	271
95	1,06	3,025	15,4	1,99	299
300	1,275	3,105	525,4	2,53	3,403
05	1,725	237	36,5	2,13	328
10	1,727	237	45	2,40	380
15	1,88	274	57	1,59	201
325	1,79	3,253	568,8	1,41	3,149
35	1,365	135	83	0,765	2,884
50	1,06	025	97,4	0,349	543
60	0,82	2,914	613,9	0,290	462
370	0,364	2,561	632,4	0,220	2,342
80	0,303	481	51,5	0,193	286
400	0,12	079	72,5	0,180	255
			94,5	0,258	412

A part cela, l'analogie d'aspect de ces deux maxima est frappante, et ceci d'autant plus si l'on songe qu'un autre maximum présentant plusieurs bandes a été trouvé par TAYLOR (106) dans l'infra-rouge (de 11 à 13 μ).

On a l'impression de répétition de la même structure dans un large domaine de λ , ce qui serait d'ailleurs en accord avec ce que l'on sait sur les spectres d'absorption.

Conclusions de l'étude du spectre du permanganate. — Nous pouvons formuler de la façon suivante les conclusions obtenues jusqu'à présent: *l'anion permanganique peut, à l'état dissous, donner naissance à des états successifs ayant des propriétés optiques différentes.*

Nous avons désigné ces états successifs par les lettres α , β ... ν et évalué leurs constantes de demi-transformation. — L'un d'entre les états successifs, α , semble correspondre à l'acide permanganique.

TROISIÈME PARTIE

Recherche d'une caractérisation des divers états successifs signalés par l'étude optique

Généralités. — Nous venons d'exposer les résultats spectroscopiques et spectrophotométriques et les conclusions qui s'en dégagent.

Nous essayerons maintenant 1° de définir de plus près les états successifs trouvés, 2° de trouver une explication de leur apparition.

Pour cela, nous avons étudié, en fonction du pH, quelques propriétés physico-chimiques, d'une part, de certains composés du manganèse, d'autre part, du manganèse métallique au contact d'une solution d'électrolyte à des pH variables. — Nous espérons de retrouver une régularité analogue à celle mise en évidence lors de l'étude des propriétés spectrales du permanganate de potassium.

A. ÉTUDES SPECTROGRAPHIQUES

1. **Etude de sels manganeux au point de vue spectral, dans l'ultraviolet.** — Nous avons étudié des sels manganeux au point de vue spectrophotométrique (dans l'ultraviolet) en employant la méthode indiquée plus haut, pour la spectrophotométrie ultraviolette (I, B, n° 10). Des études préliminaires nous ont montré, que les solutions de l'ion manganeux avaient une absorption faible dans l'ultraviolet. Afin d'obtenir un cliché utilisable, il fallait prendre des solutions concentrées, 2 à 4

Remarquons que l'emploi de fortes concentrations nous place dans une situation désavantageuse: 1° puisque les lois classiques de la physico-chimie ne s'y appliquent plus et que les phénomènes d'activité et de massivité (47) y jouent un rôle important, 2° puisqu'une étude des rapports φ n'y a plus la même signification.

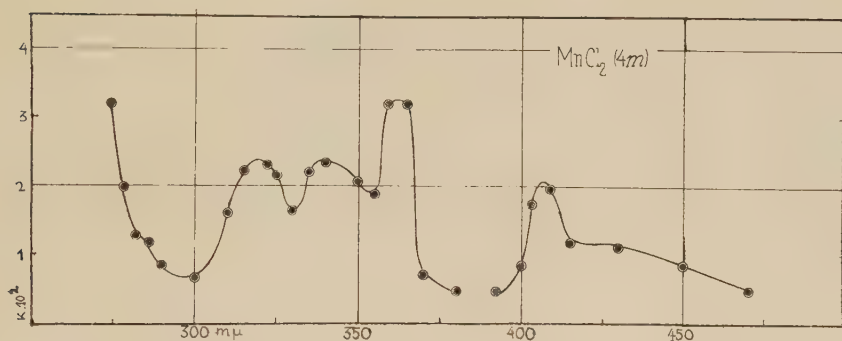


Fig. 16. — Spectre d'absorption du chlorure manganoux en solution aqueuse concentrée (4 m.). Epaisseur: 53 mm. 2. Abscisses: longueurs d'onde; ordonnées; constantes d'absorption.

En effet, les résultats obtenus semblent prouver, que la loi de BEER-LAMBERT ne s'applique pas dans le domaine étudié et que l'action des anions se manifeste sur le spectre d'absorption en solution concentrée.

On pourrait remédier à l'inconvénient que présente l'emploi de fortes concentrations en employant une cuve très longue (pour une solution $m/10$, la longueur de la cuve serait de l'ordre de 2 mètres). Malheureusement le dispositif expérimental dont nous nous sommes servi ne permettait pas l'emploi d'une pareille cuve.

Les maxima d'absorption vers $\lambda = 360$ et $\lambda = 405 m\mu$, qui sont dûs à l'ion Mn^{++} , ont déjà été signalés par d'autres auteurs (par exemple KOCZKAS (125), en 1929) (v. aussi LAMBERT, 1905) (128).

B. COURBES DE NEUTRALISATION DE L'ION MANGANEUX Mn^{++} .

1. — On appelle «courbes de neutralisation» les courbes obtenues pendant un titrage acidimétrique suivi par contrôle du pH, en portant les quantités de réactif employées en abscisses et les pH en ordonnées. Les pentes de ces courbes, à différents pH, par rapport à l'axe des pH, sont caractéristiques pour l'acide ou la base titrés; ce sont les coefficients tampons dq/dpH (dq = quantité ajoutée d'acide ou de base).

En généralisant, on peut envisager les courbes de neutralisation et les coefficients-tampons de n'importe quelle solution, à laquelle on ajoute des quantités connues d'acide ou d'alcalis et dont on mesure les pH. On trouvera de nombreux exemples dans les *Archives de Physique biologique* (GEX 1932) (7), surtout dans le domaine de la biologie et de la chimie organique; cependant des exemples du domaine de la chimie minérale ne manquent pas non plus (VLÈS et UGO, 1929), (36), (37).

2. **Partie acide.** — Nous avons examiné des solutions de chlorure et de sulfate de manganèse à concentrations variables, en opérant soit à l'électrode d'antimoine (7), soit à l'électrode à hydrogène, et en utilisant soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'acide sulfurique. Or, le deuxième pK de l'acide sulfurique ($pK_2 = \text{clg } K_2$,

$$K_2 = \frac{(H^+) \cdot (SO_4^{4-})}{(H \cdot SO_4)}$$

où les parenthèses représentent des concentrations) étant égal à 1,94, le sulfate de manganèse et l'acide sulfurique deviennent inutilisables pour des pH voisins de 1,94; c'est pourquoi nous nous sommes adressés au chlorure de manganèse et à l'acide chlorhydrique, dont le pK (s'il y en a un, l'acide chlorhydrique étant un acide fort) se trouve bien au-delà du zéro (c'est-à-dire $K > 1$), donc en dehors de la région étudiée.

COURBE DE NEUTRALISATION DU CHLORURE MANGANEUX.

PARTIE ACIDE.

cm ³ HCl 10 % pour 2 cm ³ Mn Cl ² m	0	0,03	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12
pH	4,57	2,39	2,14	2,05	1,98	1,95	1,93	1,87

cm ³ HCl 10 %	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,21	0,30	0,50	0,80
pH	1,83	1,82	1,79	1,78	1,76	1,70	1,52	1,32	1,15

3. Partie alcaline. — Nous avons, à l'électrode d'antimoine, fait plusieurs courbes de neutralisation d'une solution $m/2$ et $m/4$ de $MnSO^1$ avec de la potasse caustique assez concentrée ($c = 1,768. m$).

On sait que le manganèse bivalent est précipité sous forme d'hydroxyde $Mn(OH)^2$ aux environs de pH 9 (v. par exemple BRITTON (123) 1925). L'hydroxyde manganoux précipité s'oxyde ¹⁾ en hydroxyde manganique $Mn(OH)^3$, avec absorption d'oxygène dissous (utilisé pour le dosage de ce dernier, v. par exemple NICLOUX (127) 1931). Dans l'interprétation des résultats il faudra tenir compte de l'existence de cette réaction secondaire.

La partie alcaline de la courbe de neutralisation contient deux plateaux que l'on pourrait interpréter comme dans les cas où il n'y a pas de précipitation. La transition entre les deux plateaux se trouve vers pH 8,9 et correspond à environ

¹⁾ On sait que le manganèse présente plusieurs oxydes (MnO , Mn^+O^4 , $Mn^{++}O^3$, MnO^2 , (MnO^3) , $Mn^{2+}O^7$) connus libres ou à l'état de combinaison. La composition de certains d'entre eux est discutée, et on l'a mise récemment en relation avec le pH de la solution dans laquelle ils prendraient naissance (P. DUBOIS, 1932. — Sur la réduction du permanganate par le sulfate de manganèse, *C. R. Ac. Sc.*, t. 194, p. 2213). D'après le même auteur, on aurait décrit environ 150 oxydes de formules comprises entre $MnO^{1,2}$ et MnO^2 .

2 cm³ de potasse concentrée; le point d'inflexion correspondrait à une valence du Mn⁺⁺ dans un système monophasé. Or la quantité calculée de potasse de concentration 1,768. *m*, et qui correspondrait chimiquement à la neutralisation de la moitié du manganèse bivalent présent, est de 2 cm³ 83. La précipitation de l'hydroxyde manganeux Mn (OH)², suivie d'oxydation en hydroxyde manganique Mn (OH)³, semble donc avoir pour effet un décalage du point d'équivalence vers les valeurs plus basses.

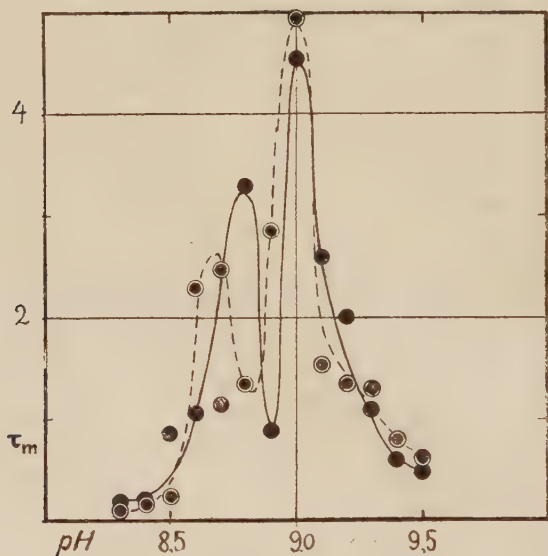


Fig. 17. — Courbe de coefficient tampon de l'hydroxyde manganeux.

La courbe du coefficient-tampon (fig. 17) donne, entre pH 8,1 et pH 10, deux maxima vers les pH 8,7 et 9,1, séparés par un minimum très prononcé vers pH 9 et qui correspond à la saturation de la première valence du Mn⁺⁺. La seconde valence doit se trouver vers des pH plus élevés; les autres valences du manganèse n'apparaissent nullepart.

C. ÉTUDES ELECTROCHIMIQUES

a) Étude du potentiel d'un fil de platine dans une solution de MnO^4K

1. — Nous avons exposé dans l'aperçu historique (I A, 4) les recherches antérieures aux nôtres concernant le potentiel de la demi-pile $Pt / \text{solution } MnO^4K (+ \text{ autre corps dissous})$. La conclusion qui se dégage de toutes ces études est que les mesures du potentiel de la demi-pile étudiée sont accompagnées de phénomènes de polarisation très accentués.

Nous avons repris cette étude dans les conditions expérimentales que nous allons préciser ci-dessous. Notons tout de suite que les mesures du type de celles que nous avons exécutées ont acquis au cours de ces dernières années une importance particulière en relation avec les mesures de potentiel d'oxydation-réduction; ces mesures se rapportent au cas de réactions réversibles. Les réactions chimiques, auxquelles donne lieu le permanganate, sont irréversibles, il faudrait relier les potentiels de ce type à des potentiels du genre de ceux mesurés par DIXON (6), qui étudiait des potentiels de réactions irréversibles.

En 1923, RIDEAL et NORRISH (69) ont publié une étude sur la photochimie du permanganate, dans laquelle ils mesuraient le potentiel d'une lame de platine, tournant à raison de 1.000 tours à la minute, dans une solution tamponnée de permangante. Ils ont obtenu une droite dans le domaine étudié (pH 6,9 à 10,0).

Enfin, dans un mémoire datant de 1929, MM. A. RUS et MIRO (118) [*Annales soc. espan. fis. quim.* (1929), vol. 27, p. 605 d'après (1)] étudient le potentiel $Pt/\text{solution de } MnO^4K$ dans les conditions suivantes: les auteurs mesurent le potentiel Pt (calciné)/ MnO^4K /demi-pile au Hg^2Cl^2 , KCl (1 n) à

$t = 25^{\circ} \pm 0,2$ sur des tampons divers, en présence ou absence d'ions Mn^{++} . Ils font leurs expériences aux cinq pH suivants et obtiennent:

pH	2,27	3,34	7,13	9,49	12,83
E sans Mn^{++}	1,0441	0,9405	0,6162	0,4577	0,3010 V
E avec Mn^{++}	1,050	0,9402	0,669	0,4399	0,309 V

(tiré des Tables de constantes 1929, publiées 1931; p. 1148).

Ces valeurs ne concordent qu'assez mal avec les nôtres.

2. Dispositif expérimental. — Les solutions étaient préparées de la même manière que pour l'étude des propriétés spectrales (conc. MnO^4K : 6.10^{-1} m; conc. PO^4Na^2H : m/30; acidification par H^3PO^4 , alcalinisation par KOH; solutions dans de l'eau bidistillée) (I B, n° 5). Nous placions environ 40 cm³ de solution de MnO^4K à pH connu dans l'entonnoir d'une électrode calomel /KCl saturé du modèle qui sert aux mesures de pH à l'électrode d'antimoine (I B, n° 3) (fig. 16, v. III C, n° 6). L'électrode plongeant dans la solution de permanganate, était un fil de platine d'environ 1 cm de longueur utile et 0,5 mm d'épaisseur. Afin d'éviter les phénomènes pouvant se passer au contact de l'air, le platine était entièrement immergé: la surface de la solution se trouvait à environ 2 cm au-dessus de la fin du tube de verre, dans lequel le fil de platine était soudé. L'entonnoir de l'électrode au calomel était fermé avec un couvercle laissant passer l'électrode de platine. La pile entière était ensuite placée dans l'obscurité, d'où on ne la sortait qu'au moment de la mesure. La technique des mesures a été exposée antérieurement (I B, n° 4).

Des expériences préliminaires nous montrèrent, que la différence de potentiel finale, aux bornes de la pile étudiée, ne s'établissait pas d'emblée, mais seulement après un temps assez long, et que la vitesse d'établissement de cette différence de potentiel variait avec la concentration, enfin que la valeur finale était indépendante de la concentration en permanganate, qu'elle ne dépendait que du pH de la solution.

Pour la concentration à laquelle nous faisons nos expériences, l'équilibre était atteint après un temps variable, pouvant aller jusqu'à 48-60 heures. Nous prenions les mesures 60 heures après la mise en marche des expériences, en ayant soin de noter toujours la température. Pour une température donnée, on tirait $E_{\text{Pt/MnO}^4\text{K dissous}}$ de la formule

$$E_{\text{pile}} = E_{\text{Pt/MnO}^4\text{K dissous}} - E_{\text{KCl sat., Hg}^2\text{Cl}^2/\text{Hg}}$$

connaissant $E_{\text{KCl sat., Hg}^2\text{Cl}^2/\text{Hg}}$ à partir d'une table qui donne cette force électromotrice en fonction de la température [par exemple VELLINGER (11)].

3. Résultats. — Nous n'avons pas étudié la variation de $E_{\text{Pt/MnO}^4\text{K}}$ (que nous écrirons simplement E) avec la température; nous avons toutefois observé une augmentation de E , lorsque la température diminue. Nous donnons ci-dessous les chiffres obtenus et le graphique correspondant (fig. 18).

TABLEAU DES POTENTIELS $\text{Pt/MnO}^4\text{K}$ DISSOUS.

pH	t°	E (mV)	pH	t°	E (mV)
0,99	17,8	1382,5	8,50	18,0	799
0,99	20	1391	8,60	19,3	812
1,76	18,5	1346	8,75	17,0	820
2,59	19,5	1278	9,35	17,5	813
2,59	17,5	1275	9,96	19	794
3,50	18,4	1203	10,48	17,8	802
4,61	17,5	1086	10,48	19,0	796,5
4,61	18,8	1083	11,66	18,0	710
5,61	17,8	1011	12,75	18,5	629,5
6,23	18,0	983	13,21	17,0	577
7,19	18,5	904			
8,25	19,0	826			

4. **Conclusions.** Il résulte des nombres obtenus, que la force électromotrice E varie linéairement avec le pH, dans deux larges limites, de pH 1 à 8,5 et de 10,5 à 12,7. De pH 8,5 à pH 10,5 il y a une zone de transition qui joint deux tronçons

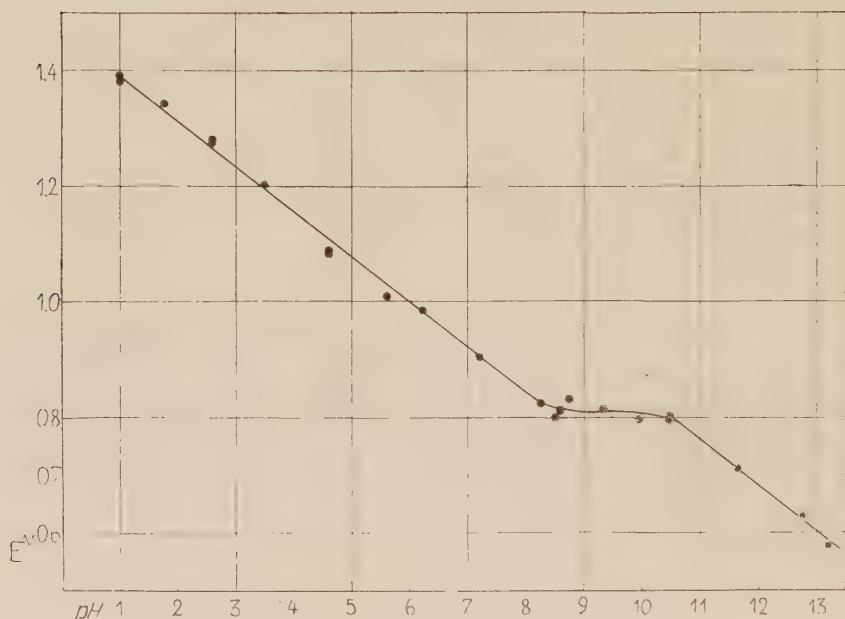


Fig. 18. — Potentiel, en fonction du pH, d'un fil de platine plongeant dans une solution aqueuse tamponnée de permanganate de potassium.

de droites tous les deux parallèles entre eux. Les valeurs obtenues pour des pH très bas concordent avec les valeurs obtenues par INGLIS (116) en 1903. Pour les deux tronçons de droite on pourrait exprimer E comme fonction linéaire du pH:

$$E = E_0 - M \cdot \text{pH}$$

$M = 78,6$ pour les deux droites (E en millivolts).

La courbe qui représente la dérivée, par rapport au pH, de la force électromotrice, est par conséquent une droite parallèle à l'axe des pH, interrompue à la région où la courbe $E = f(\text{pH})$ a son raccord curviligne. Le minimum de la courbe dérivée (point d'inflexion de $E(\text{pH})$) correspond quant à l'abscisse à la libération d'une valence de l'ion Mn^{++} bivalent.

b) Étude des points isopotentiels du manganèse

5. **Préliminaires.** — Une étude faite en 1929 par VLÈS et Ugo (36) et dans laquelle ces auteurs introduisirent la notion de points isopotentiels, mit en évidence une relation entre les propriétés électriques du contact métal solution aqueuse et les valences du métal étudié (*loc. cit.*, étude du zinc). Nous avons cherché s'il n'y avait pas de relations analogues entre le manganèse métallique et les propriétés de l'ion manganoux Mn^{++} d'une part, de l'ion permanganique MnO_4^- d'autre part. Les points isopotentiels d'un solide correspondent à des conditions déterminées de pH et de concentration de sels neutres de la solution (variable $pX = \text{clg de la concentration moléculaire en sels neutres}$), dans laquelle il plonge; ces conditions sont telles, que le potentiel résultant prend de suite sa valeur définitive. Des deux côtés d'un point isopotentiel, le potentiel évolue en augmentant ou en diminuant avant d'atteindre une valeur finale.

En joignant les divers points isopotentiels rapprochés dans le plan (pH, pX), on obtient des «lignes isopotentielles», qui séparent les «domaines isopotentiels», dans lesquels l'établissement du potentiel final se fait toujours dans un sens, par exemple toujours en augmentant ou toujours en diminuant. Ces points isopotentiels correspondent, d'autre part, au minimum du coefficient tampon des ions de l'électrode; il y a là une analogie avec les points isoélectriques des ampholytes. En examinant le pH de la solution aqueuse, dans laquelle plonge l'électrode au métal étudié, on observe aux points isopotentiels des maxima de variation. On a ainsi des maxima de variation au sein de la solution aqueuse, dans laquelle plonge une électrode dont le potentiel ne varie pas.

6. **Dispositif expérimental.** — Nous avons étudié les points isopotentiels du manganèse par la méthode de VLÈS et UGO (*loc. cit.*) ¹⁾ (fig. 19).

¹⁾ Cette méthode consiste à mesurer pour certaines valeurs initiales de pH et de pX (colog. de la concentration moléculaire de sels neutres présents) les *variations avec le temps* des deux grandeurs suivantes: 1° la différence de potentiel solide/solution aqueuse, 2° le pH de la solution aqueuse.

La solution aqueuse était une solution de KCl décimormale, ramenée au pH voulu avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide orthophosphorique, ou bien avec une solution de potasse; son pH était mesuré avec une électrode d'antimoine. On plongeait ensuite l'électrode de manganèse métallique dans la solution de chlorure de potassium et déclenchait en même

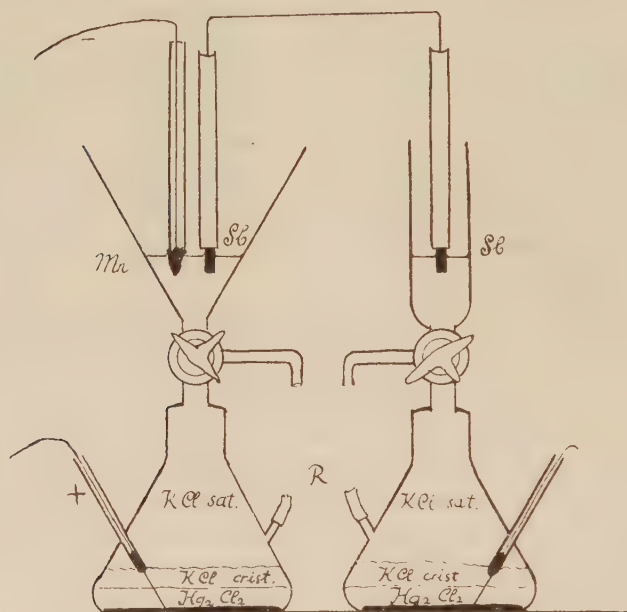


Fig. 19. — Dispositif pour l'étude des propriétés isopotentielles du manganèse métallique.

temps un chronomètre. Puis, on mesurait d'une part la différence de potentiel aux bornes de la pile $Mn/solution\ de\ KCl\ à\ pH\ variable/solution\ KCl\ sat./calomel/Hg$, d'autre part le pH correspondant de la solution, à l'électrode d'antimoine, en ayant soin de garder toujours la même distance entre le manganèse et l'antimoine. On faisait en général 4 à 5 mesures pour la différence de potentiel aux bornes de la pile étudiée et 2 à 3 pour la mesure de la variation du pH. On avait donc les variations corrélatives du potentiel et du pH.

Remarque. — Le pH obtenu ne dépend pas du séjour simultané de l'antimoine et du manganèse dans la même solution. On obtient en effet les mêmes valeurs en gardant l'électrode d'antimoine en place ou en la plongeant dans la solution à mesurer seulement au dernier moment avant la mesure pourvu que les distances soient les mêmes. Par contre, en plaçant l'antimoine à différentes distances variables du manganèse, les différences de potentiel entre les deux électrodes d'antimoine varient.

7. — **Préparation des électrodes de manganèse.** — Dans une première série d'expériences, nous nous sommes servis d'électrodes de manganèse électrolytique obtenues en électrolysant une solution de chlorures manganeux et d'ammonium sur des électrodes constituées par des fils de platine. Le manganèse se déposait à la cathode (composition de la solution: 31,2 grs MnCl_2 , 4 H_2O ; 26,6 grs NH_4Cl pour 100 cm^3 d'eau. Conditions de l'électrolyse: 4 V, 250 mA/cm^2 (75 à 80 mA); distance des électrodes 2 cm; durée de l'électrolyse: 150 min.). Les électrodes obtenues par ce moyen avaient une surface assez peu régulière; de plus, il se pose un problème théorique, qui n'est pas encore élucidé, à savoir si le manganèse ainsi obtenu n'est pas en réalité un hydrure de manganèse (122).

Nous avons donc fabriqué des électrodes avec du «manganèse fondu» (POULENC). Sa composition, que nous avons déterminée, était: 97,5% de Mn; 1,1% de Si; 1,4% de S + P. Il est probable que ces deux derniers éléments pour ces concentrations, se trouvent dans le manganèse fondu sous forme de combinaisons, le Si sous forme de solution solide (d'après les *International Critical Tables* 1929-1930). Etant donnée la grande dureté du «manganèse POULENC», le seul moyen pratique a été de briser un gros morceau de manganèse au marteau et de choisir un fragment allongé de 2-3 cm de longueur, de surface nette, qui était ensuite soudé à un fil de cuivre à l'aide d'un alliage fusible; la soudure a été recouverte de paraffine, de même que la plus grande partie de la surface du manganèse. Le tout était introduit dans un tube de verre pour former un ensemble plus solide; il n'y avait que la pointe de manganèse qui était au contact avec la solution. Avant chaque essai, on nettoyait la surface utile du métal avec du papier émeri, puis avec du coton. Malgré ces précautions les pointés expérimentaux ont présenté une certaine dispersion

que nous croyons devoir attribuer à la non-homogénéité du métal, entraînant l'existence de couples locaux et une attaque inégale de la surface.

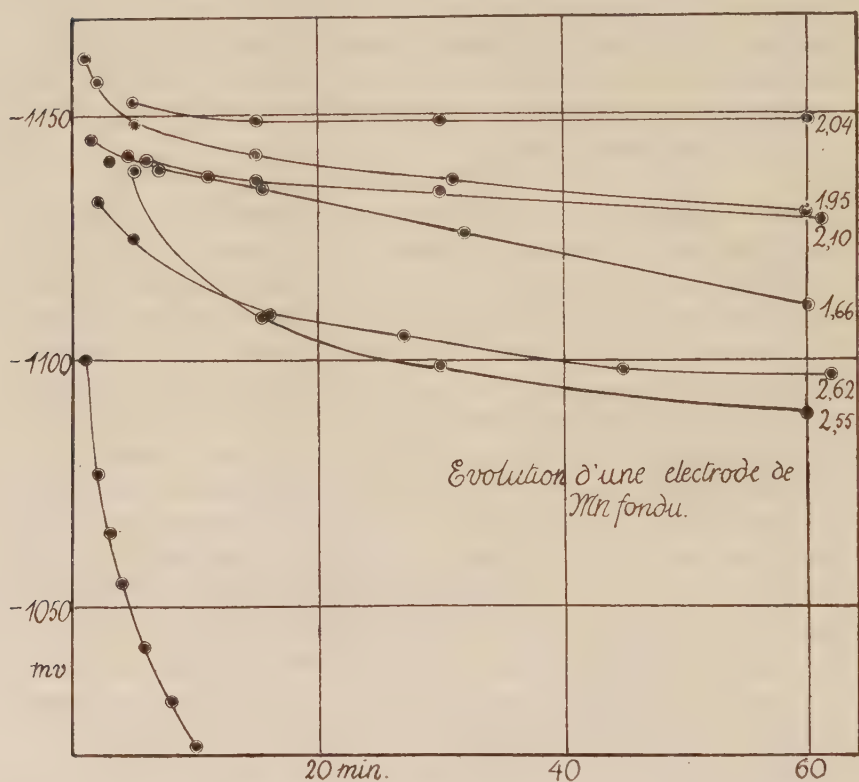


Fig. 20. — Evolution, en fonction du temps, des potentiels d'une électrode de manganèse plongeant dans une solution $n/10$ de KCl.

8. Résultats. — Les résultats de ces expériences nous ont montré que, suivant le pH initial de la solution aqueuse, la forme de la courbe $E_{Mn} = f(t)$ varie (v. les graphiques ci-dessus) (fig. 20).

Le manganèse est négatif par rapport au mercure. L'électrode de manganèse fondu se comporte un peu autrement que l'électrode de manganèse électrolytique; elle donne des forces électromotrices inférieures d'environ 100 mV à celles que fournit une électrode de manganèse fondu. Pour l'élec-

trode en manganèse électrolytique, nous avons constaté dans une région très étroite et dans des solutions très acides [pH bas (de 1,1 à 1,4)], deux points de renversement du sens d'établissement du potentiel. Ces phénomènes étaient accompagnés d'une forte attaque de l'électrode. Quant au manganèse fondu, on a toujours eu une diminution de la valeur absolue de la force électromotrice: jusqu'à pH 2 environ, la courbe avait une allure continue; pour des pH plus grands, elle semblait se décomposer en deux tronçons, dont le premier (chute brusque de la force électromotrice) pouvait probablement être dû à une désactivation de la surface (10 à 15 minutes), tandis que le second correspondait à l'apparition d'un équilibre entre l'électrode et la solution, et semblait plus caractéristique de l'action du pH initial.

Jusqu'à pH 2, la pente de la courbe $E_{Mn} = f(t)$ diminue continuellement, la courbe elle-même se rapproche d'une droite. Vers pH 2 on a pratiquement une droite parallèle à l'axe des temps. Au delà de pH 2, il n'y a que la seconde partie de la courbe (v. p. 70), dont la pente, par rapport à l'axe du temps, varie plus ou moins. Vers pH 4, cette pente est nulle, pour augmenter ou diminuer vers des pH plus élevés.

Pour définir plus aisément ces changements, nous avons pris comme critérium la variation ΔE_{Mn} de E_{Mn} entre la 30^e et la 60^e minute après le début de l'expérience (fig. 21). La variation du pH de la solution n'a été mesurée que dans la seconde série d'expériences (avec du manganèse fondu). Il découle des résultats obtenus que *le pH de la solution aqueuse dans laquelle plonge l'électrode de manganèse, varie avec le temps d'une manière différente suivant le pH initial*. C'est tantôt une diminution, tantôt une augmentation; ce sont ou bien des courbes avec maximum ou minimum qui se rapprochent ensuite de l'axe des temps, ou bien des courbes ayant un palier et variant continuellement avec une pente de signe constant.

Les différentes courbes correspondant à des pH voisins admettent entre elles des intermédiaires progressifs. Sur la figure nous avons marqué les résultats des deux séries d'expériences; ils concordent assez bien malgré toutes les approximations et indéterminations inévitables.

Nous avons résumé les résultats dans les tableaux suivants.

TABLEAU DES VARIATIONS E ET pH EN FONCTION DU pH.

A. Manganèse électrolytique.

pH	0,96	1,05	1,1	1,12	1,4	2,0	2,52
ΔE	> 0	0	< 0	< 0	> 0	—3	+11
pH	5,0	5,9	6,9	9,4	11,2	12,25	12,65
ΔE	6	10	8	4	0	0	+17

B. Manganèse fondu.

pH	1,07	1,52	1,66	1,78	1,95	2,05	2,05	2,55
ΔE (mV)	—	—	15	43	4	3	0	9,5
ΔpH	+0,03	—0,02	—	—0,06	—	—	+0,06	+0,13
pH	2,62	2,93	3,2	3,3	3,45	3,68	3,96	4,33
ΔE	9	10	11,5	—	10,5	5	5	8
ΔpH	—	+0,05	+0,10	+0,04	—	± 0	—0,03	—
pH	4,39	4,72	4,80	5,0	5,37	5,55	5,65	5,90
ΔE	10,5	9,5	9	5,5	11	11,2	6,5	5
ΔpH	+0,06	+0,18	+0,40	+0,10	—	+0,08	—	—0,12
pH	5,96	6,0	6,15	6,2	6,47	6,7	6,94	7,12
ΔE	5,5	9	4,5	11	14,5	13	21,5	13,5
ΔpH	—0,01	—0,28	—	+0,07	+0,09	+0,09	+0,24	+0,10
pH	7,28	2,30	7,37	7,50	7,60	7,67	7,80	8,12
ΔE	20,5	12	—	6,5	8,5	10	—	8,5
ΔpH	—0,50 ⁽²⁾	—0,13	—0,22	—	—0,40	—0,29	—0,30	—0,21
pH	8,50	8,80	9,0	9,22	9,38	9,75	9,98	10,25
ΔE	6	9,5	11,5	4,5	11,7	8	—	9,5
ΔpH	—0,17	—0,14	—0,11	—0,10	—0,06	—0,03	—0,08	—0,20

9. Conclusions. — A part une région étroite dans le domaine très acide et qui semble correspondre à un point isotentiel vers pH 1,4, l'évolution du potentiel de l'électrode de manganèse se fait toujours dans un sens. Toutefois, à pH 2, il y a également un véritable point isotentiel, la courbe $E_{Mn} = f(t)$ devient une droite parallèle à l'axe des temps. Le fait que, des deux côtés de pH 2, l'évolution du potentiel

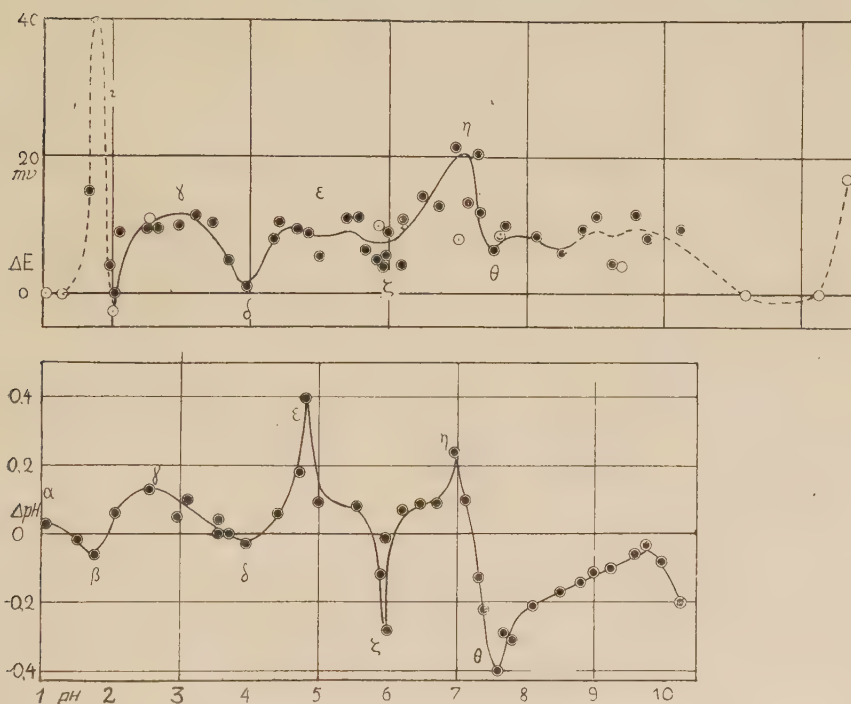


Fig. 21. — Courbes, en fonction du pH initial, des variations ΔE du potentiel d'une électrode de manganèse et des variations ΔpH du pH de la solution.

se fait dans le même sens, peut s'interpréter comme si nous avions affaire à un cas limite. D'autre part, la deuxième partie de la courbe $E_{Mn} = f(t)$ (existant seulement au-dessus de pH 2, v.p.h.) a une pente nulle vers pH 4; nous croyons y voir un point particulier, que l'on pourrait appeler point isotentiel de seconde espèce et qui serait défini par l'établissement en un temps assez bref (de l'ordre de 15 min.) du potentiel final qui ne varie plus ensuite.

La courbe $\Delta \text{pH} = f_{10}(\text{pH})$ qui donne, 10 minutes après le début de l'expérience, la variation du pH de la solution, suit fidèlement les sinuosités de la courbe $\Delta E_{\text{Mn}} = f_{30,50}(\text{pH})$ ¹⁾ jusque vers pH 7; vers cette valeur, ΔpH change brusquement de signe (de +0,25 à -0,90, le nombre d'ions H^+ augmente en dehors du changement du pH initial encore 5,6 fois; $\lg 5,6 = 0,75$). Cette variation est assez grande pour que, pour deux solutions par exemple à pH 7,0 et pH 7,3, 10 minutes après le début de l'expérience la solution la plus alcaline soit plus acide que ne l'était, au début, la solution la plus acide.

Solution à pH 7 $\longrightarrow$ pH 7,25
 solution à pH 6,8 $\longrightarrow$ solution à pH 7,3

Cette brusque variation ne peut provenir que du manganèse; elle pourrait s'interpréter par exemple par réorganisation électronique ou, au point de vue chimique, par un changement du type d'oxyde.

Au delà de pH 7, les courbes E_{Mn} et pH ne se suivent plus. Remarquons de suite, que la saturation de l'une des deux valences du manganèse bivalent tombe dans cette région.

10. Rapprochement des résultats obtenus. — Comparons les courbes ΔE_{Mn} et ΔpH aux courbes φ_1 , φ_2 et φ_3 (fig. 11 et 12), de même qu'à la courbe J/k (fig. 9), obtenues dans la II^e partie (II A, n° 9). Nous constatons que:

1° au point d'inflexion de la première branche en S de φ_1 , φ_2 et φ_3 correspond au moins un point isopotential;

2° au point d'inflexion de la deuxième branche en S de φ_1 , φ_2 et φ_3 (et du premier tronçon de J/k) correspond le point isopotential à pH 2;

3° au point d'inflexion de la branche en S suivante de φ_1 , φ_2 et φ_3 correspond le point isopotential de la seconde espèce à pH 4;

4° les points singuliers à pH 5 et pH 6 de ΔpH et ΔE_{Mn} correspondent à des points d'inflexion de φ_1 ;

¹⁾ Les indices de f indiquent le temps en min.

5° la région de pH 7 à pH 7,3 de pH correspond à des valeurs extrêmes de: ΔE_{Mn} , φ_1 , φ_2 , φ_3 , J/k et de la vitesse de variation de φ_1 (vieillissement des solutions);

6° Pour pH 7,5, dans la région de précipitation de $Mn(OH)_2$, les courbes ΔE_{Mn} et ΔpH du manganèse métallique différent des courbes des rapports φ de l'ion MnO^{4-} . Il est à remarquer que pour les solutions permanganiques, le phénomène TYNDALL se produit précisément dans cette région.

D. ESSAIS CHIMIQUES

1. Lors de l'exposé des recherches spectrophotométriques dans l'ultraviolet nous avons résumé nos recherches sur le «vieillissement» des solutions de permanganate. Les variations spectrales observées dans ce cas, se produisaient même dans les endroits où les coefficients tampons des solvants employés (solutions de phosphates) étaient maxima et par conséquent elles ne pouvaient pas être attribuées à des variations de pH: une décomposition des formes par lesquelles passe l'ion MnO^{4-} devait être seule en cause. L'instabilité de l'ion MnO^{4-} en solution diluée est un fait connu depuis longtemps; sa variation avec les caractères acide, neutre ou alcalin, de la solution, l'est également.

PURVIS (1909) (98) trouve en effet que, suivant la dilution et suivant le maintien des solutions à l'obscurité ou à la lumière, il se produit une variation différente des bandes d'absorption du visible, accompagnée d'une précipitation d'une substance soit rouge-brune, soit jaune-brunâtre. Il attribue les modifications spectrales, puis la précipitation, à l'existence d'une solution colloïdale de MnO^2 qui floccule par la suite. Pour HARTLEY (1912), c'est dans ce cas de l'hydrate $\text{MnO}(\text{OH})^2$ qui se forme, et non pas MnO^2 . A nos considérations pourraient se rattacher les résultats obtenus par Mlle DELWAULLE (65) en 1931. Mlle DELWAULLE réduisait des solutions de permanganate par l'hydrogène et obtenait, suivant qu'elle opérait en solution acide, neutre ou alcaline (sans définir de plus près ces notations au point de vue pH), un précipité noir de MnO^2 cristallisé, un précipité brun et colloïdal de bioxyde hydraté, ou une solution de manganate.

RIEDEL et NORRISH, en 1923 (69), ont examiné la décomposition des solutions de permanganate par la lumière. Ils ont trouvé que, dans des solutions non tamponnées, une forte variation de pH vers des valeurs plus alcalines accompagne cette décomposition. Le produit déposé serait du manganite K_2O , 2MnO^2 . Les auteurs ont mesuré les vitesses de décomposition et trouvé une réaction d'ordre 1 pour toutes les solu-

tions à l'exception de celles très acides (par H^2SO^4), où la décomposition serait d'ordre zéro. L'action accélératrice de l'acidité sur la décomposition serait due, d'après ces auteurs, à la précipitation de bioxyde de manganèse MnO^2 colloïdal, qui pourrait rester à l'état de sol dans des solutions moins acides.

2. Nous avons essayé de vérifier l'influence du pH sur les propriétés chimiques du MnO^4K . Pour cela nous avons choisi la décomposition de l'ion MnO^{4-} sous l'influence du temps et, dans certains cas, de la lumière.

Les solutions employées étaient préparées comme pour l'étude des spectres (concentration MnO^4K 6.10^{-4} mol. gr/l, concentration $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ $m/30$, acidifiées par l'acide orthophosphorique, ou alcalinisées par une solution de soude caustique).

Après des essais préliminaires, nous avons opéré de la façon suivante: plusieurs portions de 50 cm^3 de la solution de permanganate contenues dans des boîtes de Pétri de 9 cm de diamètre et portées à des pH différents furent abandonnées au repos et en thermostat pendant des temps de l'ordre de plusieurs semaines.

Ainsi une série de 4 solutions

Série A	}	N°	1	2	3	4
		pH	1,06	1,76	2,49	4,29

examinée après une séjour de 12 jours, à l'obscurité et à 40° donna le résultat suivant: N° 1 pas changé; dans les autres, début de précipitation: maximum N° 3, puis N° 4, et enfin minimum N° 2. Après un mois de séjour dans l'obscurité et à 40° , l'examen donna: N° 1 partiellement décoloré, coloration rose-saumon; très léger dépôt noirâtre, N° 2 et 3 entièrement décolorés: N° 2, dépôt brun et granuleux, N° 3 dépôt brun floconneux; N° 4 partiellement décoloré, dépôt brun floconneux. Le N° 1 correspond à de l'acide permanganique, les autres à des états successifs de l'ion permanganique MnO^{4-} signalés par les courbes φ . Il faudrait en conclure, que les états successifs β et γ (II B, n° 7) sont moins stables que l'état δ , plus instable à son tour que l'état α , lequel correspond à l'acide permanganique.

Remarque. — L'acide permanganique est un électrolyte fort; il n'obéit pas à la loi d'OSTWALD. D'après les théories modernes il faut admettre qu'il est, en solution aqueuse, entièrement dissocié en ses ions; la forme *a* serait donc celle qui existe dans des solutions d'acide permanganique.

Série B	}	N°	5	6	7	8	9
		pH	4,20	6,70	7,36	8,72	10,70

Ces solutions, examinées un mois après séjour sur une table au milieu d'une pièce bien éclairée, à la température ambiante (env. 20°), ont fourni le résultat suivant:

N°	5	6	7	8	9
Variation de la coloration	IV	II	I	V	III
Précipité	II	V	III	I	IV

Les variations de coloration et les quantités de précipité ont été marquées dans l'ordre décroissant par des chiffres romains (par exemple I: variation de coloration la plus marquée, le plus fort précipité).

Il y a donc deux facteurs dont il faut tenir compte, variation de coloration et quantité de précipité, qui varient presque exactement en sens inverse, comme le laissait d'ailleurs prévoir le mémoire de RIDEAL et NORRISH cité dans le paragraphe précédent. D'après ces auteurs, le précipité proviendrait du sol de bioxyde de manganèse hydraté, lequel modifie la couleur de la solution. Le présence du sol peut être mise en évidence par le phénomène de TYNDALL.

Le sol est relativement stable par rapport aux sels qui servent de tampons.

De pH 2 à 10,5, plusieurs maxima de la courbe φ_i (états γ , ϵ , η , λ), sont des domaines de stabilité relative du sol (petit précipité, grandes variations de couleur), plusieurs minima (états δ , κ) sont des domaines d'instabilité relative du sol (grand précipité, petites variations de couleur).

Nous avons donc, ici encore, des répercussions du pH sur les propriétés de l'ion permanganique MnO_4^- que l'on ne pouvait pas prévoir a priori: nous voyons par conséquent, que l'intervention du pH jette un jour inattendu sur les phénomènes complexes qui prennent naissance dans les solutions aqueuses de MnO_4^-K .

Sommaire et résultats

Les recherches que nous venons d'exposer ont représenté l'étude, en fonction du pH, de divers systèmes physico-chimiques, se rattachant plus ou moins directement à l'étude du permanganate de potassium en solution aqueuse tamponnée.

1° Le spectre d'absorption du permanganate de potassium se compose de 22 bandes situées entre 200 et 700 $m\mu$, et groupées en 3 domaines d'absorption (au-dessous de λ 250, entre λ 280 et λ 360, entre λ 430 et λ 600) (de plus il y a quatre bandes infra-rouges, trouvées par TAYLOR (106) en 1929).

De nouvelles bandes ultraviolettes ont été trouvées: 334 $m\mu$ (bande étroite); 34(2) (?) (bande étroite?) et 35(0) $m\mu$ (bande large).

2° Une étude des bandes d'absorption nous prouve que leur longueur d'onde n'est pas, *pour les bandes du visible*, indépendante du pH; pour les bandes de l'ultraviolet, si pareille dépendance existe, elle est en dehors de la précision de nos mesures. Une mise en série des bandes aboutit à *deux* lois différentes, l'une pour le visible, qui est du deuxième degré, et l'autre, pour l'ultraviolet, qui est linéaire. Le calcul, à partir des séries, du moment d'inertie de l'ion MnO^4 donne donc des *variations* de celui-ci *avec le pH*; les moments d'inertie relatifs calculés avec les approximations du calcul de KRATZER sont du même ordre de grandeur que le moment d'inertie calculé à partir des résultats obtenus par MOONEY au moyen de l'analyse, par les rayons X, du permanganate de potassium cristallisé.

3° Une étude des *rapports d'absorption* dans l'ultraviolet, d'après la méthode mise au point par VLÈS, indique l'*existence*, en fonction du pH, *de plusieurs états successifs*, auxquels donne naissance l'ion MnO^{4-} . Nous les désignerons par α , β ... ν . Le pK du plus acide de ces constituants, α , correspond approximativement au pK de l'acide permanganique.

Les états $\beta... \nu$ sont à attribuer à l'ion permanganique; on peut les caractériser par les données rassemblées dans le tableau donné ultérieurement.

4° La variation, en fonction du pH, du potentiel d'une *électrode inerte* (fil de platine) dans des solutions de permanganate de potassium se présente sous forme de deux tronçons de droites parallèles qui sont reliés (de pH 8 à 10) par une portion curviligne; l'emplacement, dans l'échelle de pH, de cette dernière correspond à celui des pK de l'hydroxyde manganeux $\text{Mn}(\text{OH})^2$. Au-dessous, on va donc vers l'hydroxyde $\text{Mn}(\text{OH})^2$ indissocié.

5° L'étude des *propriétés isopotentielles* du manganèse fournit des résultats qui s'accordent avec ceux des rapports spectrophotométriques jusque vers pH 7,5 (II B, n° 7). A partir de là, si on dépasse les pK du manganèse bivalent ¹⁾, c'est-à-dire si on restreint les valences dissociées, on trouble cet accord. Il semble donc que au-delà de cette région les variations des rapports φ sont supportées par des valences du manganèse autres que celles de l'ion bivalent Mn^{++} .

6° A côté de l'étude des rapports d'absorption dans l'ultraviolet en fonction du pH, une étude sur l'influence du *temps*, à divers pH, prouve qu'à certaines valeurs extrêmes des rapports spectrophotométriques correspondent des maxima de vitesse de variation de ces rapports avec le temps.

7° Ces résultats sont confirmés par l'étude de la *décomposition*, avec le temps, des solutions diluées de permanganate.

8° Les rapports d'absorption entre les diverses bandes étroites d'absorption dans le visible ne changent pas avec le pH ²⁾.

Nous rassemblerons tous ces résultats dans le tableau suivant:

1) Rappelons la signification de cette expression:

$$\begin{aligned} \text{pK} &= \text{clg } K; & K &= 14,23 - K', \\ K'_1 &= \frac{[\text{Mn}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Mn}(\text{OH})^+]} & K'_2 &= \frac{[\text{Mn}(\text{OH})^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Mn}(\text{OH})^2]} \end{aligned}$$

14,23 est le cologarithme de la constante de dissociation de l'eau.

2) Comme, dans l'ultraviolet, on n'avait pas envisagé des rapports entre bandes étroites, ceux-ci n'ont pas la même signification.

États successifs	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ	ν
pK	1,5	2,0	4	4,9	6,1	6,7	7,2	7,8	8,5	9,5	11	12,5	
φ_1	3,5	2,4	6,0	3,0	5,1	2,6	5,0	2,7	4 à 5	2,5	5,2	2,0	3,5
Vieillessement			très fort				très fort					faible	
Variation de la Coloration	.	+	+	—	+	—	+	.	.	—	.	.	.
Précipité	.	+	—	+	—	+	—	.	.	+	.	.	.
$J/k \cdot 10^{40}$		48,2	66,5	66,5	61,5	56	72	37	57				
$E_{\text{Pt/solut. KMnO}_4}$	Varie d'une manière linéaire								Zone de transition		Variation linéaire		
ΔpH	+	—	+	0	+	—	+	—					
ΔE_{Mn}			max.	0	min.		max.						

Conclusions

De ce qui précède, nous tirons les conclusions suivantes:

1° *L'ion permanganique MnO_4^- donne naissance, en solution aqueuse tamponnée, à plusieurs états différents suivant le pH de la solution.* Ces états se distinguent par certaines de leurs propriétés physiques et physico-chimiques (n° 2, 3, 4, 6, 7 du sommaire).

2° *Une partie au moins de ces états différents est liée aux propriétés isopotentielles du manganèse à différents pH (il s'agit des états β à θ) (n° 4 et 5 du sommaire).*

En effet, les maximums, minimums et points d'inflexion des courbes φ et ceux des courbes obtenues par l'étude des propriétés isopotentielles du manganèse métallique ont lieu approximativement aux mêmes pH jusque vers pH 7,5. — Les états successifs signalés par les maximums et minimums des courbes φ semblent donc avoir les mêmes causes que les valeurs extrêmes des variations étudiées pour le manganèse métallique; ils sont dus, peut-être, à des changements, en fonction du pH, survenus dans l'atome de manganèse. —

BIBLIOGRAPHIE

I. Tables des constantes.

1. — Tables annuelles des Constantes. Année 1929. — Gauthier-Villars, Paris 1931.
2. — International Critical Tables of Numerical Data. — Mc Graw Hill Book Company. London and New-York, 1929.

II. Techniques électrochimiques et leurs bases théoriques.

Techniques optiques.

3. — BJERRUM, N., 1914. — *Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen*, p. 1-69. — Ferdinand Enke, Stuttgart.
4. — CLARK, W. M., 1920. — *The Determination of Hydrogen Ions*, p. 9-204. — Williams and Wilkins Company, Baltimore.
5. — (CLARK, W. M. et collaborateurs), 1928. — Studies on Oxidation-Reduction, I-X, p. 1-31. — *Hygienic Laboratory Bulletin* N° 151; Treasury Department, United States Public Health Service, Government Printing Office, Washington.
6. — DIXON, M., 1927. — On the Mechanism of Oxidation-Reduction Potentiel, *Proc. Roy. Soc. of London* 101 B, p. 57-70.
7. — GEX, Mlle M., 1931. — Technique de l'électrode d'antimoine en différentiel pour la mesure du pH. — *Arch. Phys. biol.* t. IX., p. 110-130.
8. — MYSLOWITZER, E., 1928. — *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten*, p. 50-83 et 158-233. — Julius Springer, Berlin 1928.
9. — NERNST, W., 1923. — *Traité de Chimie Générale*. 2^e édition française traduite d'après la 10^e édition allemande par A. Corvisy, p. 362-398. J. Hermann, Paris.
10. — PROT, M., 1930. — *Contribution à l'étude expérimentale des forces électromotrices de dissolution*. — Thèse Sciences N° 2119, Paris.
11. — VELLINGER, E., 1930. — *Tables de pH*. — Bulletin de la Station Océanographique de Salammô, Tunis.

12. — VLÈS, F. et VELLINGER, E., 1925. — Sur un modèle pratique d'électrode à hydrogène. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4^e série, XXXVII, p. 771.
13. — VLÈS, F. et VELLINGER, E., 1927. — Notes préliminaires sur l'électrode d'antimoine. — I. Les propriétés fondamentales. — *Arch. Phys. biol.*, t. VI., p. 38-54.
14. — VLÈS, F., 1927. — Notes sur l'électrode d'antimoine. — II. Montage pratique en différentiel. — *Arch. Phys. biol.*, t. VI., p. 92-96.
15. — VELLINGER, E., 1928. — Notes sur l'électrode d'antimoine. — III. L'erreur saline et l'erreur protéique. — *Arch. Phys. biol.*, t. VII., p. 39-51.
- 15a. — VLÈS, F., 1929. — Précis de Chimie-Physique à l'usage des Etudiants en Médecine, p. 109-162. Vigot, Paris.
16. — HARTRIDGE, H., 1913. — Factors Affecting the Measurement of Absorption Bands. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 87b, p. 128.
17. — — 1923. — The Coincidence Method for the wavelength measurement of absorption bands. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 102 A, p. 571.
- 17a. — JOBIN, A. et YVON, G., 1932. — Spectrographe quartz avec nouvel objectif anastigmat à champ plan et dispositif à polarisation pour spectrophotométrie dans l'ultra-violet, p. 82s-83s. — *Bull. Soc. Franç. Phys.*, N° 323.
18. — VLÈS, F., 1921. — Notes sur les constantes optiques des Hémoglobines. — *Arch. Phys. biol.*, t. I., p. 1-2.
19. — — 1925. — La technique de spectrophotométrie ultra-violette. — *Arch. Phys. biol.*, t. IV., p. 221-227.
20. — — 1925. — Sur la mesure spectrophotométrique du pH. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXX, p. 58.
21. — — 1925. — Sur la mesure du pH par les méthodes spectrophotométriques. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. XXXVII, p. 558.
- 21a. — YLLPÖ, 1922. — *pH Tabellen*. J. Springer, Berlin.

III. Étude des propriétés physico-chimiques en fonction du pH.

22. — VLÈS, F., 1925. — Considérations théoriques sur le point isoélectrique des ampholytes: leur application à la formation de complexes. — *Arch. Phys. biol.*, t. IV, p. 228-257.
23. — — 1925. — Notes sur la mesure spectrophotométrique du pH. — *Arch. Phys. biol.*, t. IV, p. 285-321.

24. — VLÈS, F. et VELLINGER, E., 1925. — Propriétés physico-chimiques de la gélatine: le pouvoir rotatoire. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXX, p. 439-442.
25. — — 1925. — Remarques sur les variations du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en fonction du pH. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXX, p. 742.
26. — — 1925. — Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du pH: l'acide tartrique. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4^e série, t. XXXVII, p. 841.
27. — — 1926. — id. — *Arch. Phys. biol.*, t. V, p. 31-36.
28. — VLÈS, F. et GEX, Mlle M., 1925. — Sur l'absorption ultra-violette en fonction du pH de quelques acides organiques envisagés à la manière d'indicateurs ultra-violets. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXX, p. 1342.
29. — — 1926. — id. — *Arch. Phys. biol.*, t. V, p. 62-77.
30. — — 1925. — Sur le comportement du benzène en présence de solutions aqueuses: l'absorption ultra-violette en fonction du pH. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXXI, p. 506.
31. — — 1926. — id. *Arch. Phys. biol.*, t. V, p. 78-83.
32. — VLÈS, F., 1926. — Recherches sur les propriétés physico-chimiques des corps organiques en fonction du pH. — I. Introduction. *Arch. Phys. biol.*, t. V, p. 1-4.
33. — VLÈS, F. et VELLINGER, E., 1926. — Recherches sur les propriétés optiques de la gélatine: le pouvoir rotatoire et la diffusion. — *Arch. Phys. biol.*, t. V, p. 5-30.
34. — VLÈS, F. et COHN, Mlle Ch., 1926. — Recherches sur les propriétés optiques de la gélatine: l'absorption ultra-violette. — *Arch. Phys. biol.*, t. V, p. 48-61.
35. — VLÈS, F. et GEX, Mlle M., 1927. — Sur les modifications spectrales des corps organiques dépendant du pH, et sur la représentation mathématique des fonctions qui relient les rapports d'absorption au pH. — *Arch. Phys. biol.*, t. VI, p. 69.
36. — VLÈS, F. et UGO, A., 1929. — Sur quelques propriétés des forces électromotrices développées au contact des solutions aqueuses d'électrolytes de pH et de salinité variables. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXXVII, p. 1550.
37. — — 1929. — Notes sur les forces électromotrices développées par divers corps dans les solutions électrolytiques de pH et de salinité variables. — *Arch. Phys. biol.*, t. VII, p. 119.
38. — VLÈS, F. et RUPPOL, Mlle E., 1929. — Notes sur le spectre d'absorption ultra-violet de la cocaïne en fonction du pH. — *Arch. Phys. biol.*, t. VII, p. 102-112.
- 38a. — DARMOIS, E. 1924. — Procédés d'étude des corps actifs. Application aux composés de l'acide malique, du cuivre et des bases. — *Journ. Phys.*, 6^e série, t. V, p. 225-237.

- 38b. --- DARMOIS, E., 1924. — Sur les composés de l'acide malique et du cuivre. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 178, p. 1981.
39. --- KRANIG, J., 1929. — Sur les spectres d'absorption ultra-violettes des solutions aqueuses des complexes oxaliques du cobalt trivalent. — *Arch. Phys. biol.*, t. VII, p. 148-164.
40. --- LIQUIER, Mlle J., 1924. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXIX, p. 269.
41. --- — 1925. — *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXXX, p. 1917.
42. --- — 1927. — *Etude sur le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses des électrolytes en relation avec la concentration et l'activité des ions hydrogène.* — Thèse N° 1086 A, Paris; Masson, Paris.
43. --- LITTOLFF, Mlle D., 1928. — Notes sur les propriétés optiques ultra-violettes des acides naphthalène-monosulfoniques isomères α et β . — *Arch. Phys. biol.*, t. VI, p. 97-128.
44. --- SIEGLER-SORU, Mme E., 1927. — Le Spectre ultra-violet de l'acide nitrique et des nitrates en fonction du pH. — *Arch. Phys. biol.*, t. V, p. 238-244.
45. --- — 1926. — Sur le spectre ultra-violet de NO^3K et ses variations en fonction du pH. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 183, p. 1038-1040.
46. --- UEMURA, T., 1931. — Absorption ultra-violet, en fonction du pH, de quelques composés oxyazoïques. — *Arch. Phys. biol.*, t. IX, p. 29-59.
- 46a. --- VELLINGER, E., 1926. — Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du pH. — B) La pilocarpine. — C) L'acide aspartique. — *Arch. Phys. biol.*, vol. V, p. 37-47.
47. --- VLÈS, F., 1931. — *Titres et travaux*, pp. 32-36. 106-145 et 168-177. Vigot. Paris.

IV. Spectres d'absorption.

48. HENRI, V., 1919. — *Etudes de Photochimie*, p. 1-36. — Gauthier-Villars, Paris.
49. — 1927. — *Structure des Molécules*, p. 48-81. — J. Hermann, Paris.
50. HENRI, V. et ERRARA, J., 1928. — Spectres d'absorption et structure des molécules des dérivés halogénés du benzène. — *Journ. Phys.*, 6^e série, t. IX, pp. 185-224 et 249-264.
51. — HENRI, V. et SCHOU, Sv. A., 1928. — Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyds. — *Ztschr. f. Phys.*, t. 49, p. 774-826.

52. — HENRI, V. et WOLFF, F., 1929. — Formation, prédissociation et dissociation des molécules déterminées par les spectres de vibration. Etude du monoxyde de soufre SO. — *Journ. Phys.*, 6^e série, t. X, p. 81-106.
53. — HENRI, V. et WURMSER, R., 1927. — Le mécanisme élémentaire des actions photochimiques. — *Journ. Phys.*, 6^e série, t. VIII, p. 289-310.
54. — KNOBLAUCH, O., 1891. — Absorptions — Spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen. — *Ann. d. Physik*, t. 43, p. 738-783.
55. — KÖNIGSBERGER, G., 1911. — Ueber die Bestimmung der Zahl schwingender Teile in Dämpfen, Lösungen, leuchtenden Gasen. — *Phys. Ztschr.*, 12, p. 1-4.
56. — KRATZER, A., 1920. — Die ultraroten Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe. — *Ztschr. f. Phys.*, t. 3, p. 289.
57. — — 1922. — Die Gesetzmässigkeiten der Bandensysteme. — *Ann. d. Phys.*, t. 67, p. 127-153.
- 57a. — LAMBLING, E., 1882. — *Des procédés de dosage de l'hémoglobine*, p. 112-127 et 136-139.
58. — SCHOU, Sv. A., 1928. — *Structure et activation des molécules des aldhydes aliphatiques, analysées par des spectres d'absorption*. Thèse Sciences, N° 2037, Paris. Presses Universitaires de France, Paris.
59. — SOMMERFELD, A., 1923. — *La Constitution de l'Atome et des Raies Spectrales*. Traduit sur la 3^e édition allemande par H. BELLENOT, pp. 493-508 et 716-721. Albert Blanchard, Paris.
- 59a. — VLÈS, F., 1920. — Recherche et dosage de l'hématine dans le sang total. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 2, p. 129-132.
60. — WALTER, E., 1924. — *Die Absorptionsbandenspektren von Gasen und Dämpfen*. Inaugural-Dissertation Zürich, p. 19-34.

V. Préparations et propriétés chimiques de l'acide permanganique et de ses sels.

61. — ASCHOFF, H., 1860. — Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure. — *J. f. prakt. Ch.*, t. 81, p. 29.
62. — CHEVILLOT et EDWARDS, 1817. — Mémoire sur le caméléon minéral. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. 4, p. 337.
63. — — 1818. — Deuxième mémoire sur le caméléon minéral. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 8, p. 337.

64. — CHEVREUL, 1817. — Note sur la cause des changements de couleur que présente le caméléon minéral, extrait d'un travail sur le manganèse. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 4, p. 42.
65. — DELWAÛLLE, Mlle M. L., 1931. — Action de l'hydrogène sur le permanganate de potassium. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 192, p. 1736.
- 65a. — DUBOIS, P., 1932. — Sur la réduction du permanganate par le sulfate de manganèse. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 194, p. 2213.
66. — FORCHHAMMER, G., 1820. — On two Acids of Manganese, the Manganeseous and the Manganesic Acid. — *Ann. of Philosophy*, t. 16, p. 130-137.
67. — FROMHERZ, 1834. — *Schweigger's Journal*, t. 41, p. 327, d'après *Ann. d. Phys.*, t. 31, p. 677.
- 67a. — HALVERSON, J. O. et BERGHEIM, O., 1918. — The preparation of n/100 permanganate solutions. — *Journ. of Industr. and Eng. Chem.*, t. 10, p. 119.
68. — MITSCHERLICH, E., 1832. — Ueber die Mangansäure, Uebermangansäure, Ueberchlorsäure und die Salze dieser Säuren. — *Ann. d. Phys.*, t. 25, p. 287-302.
69. — RIDEAL, E.-K. et NORRISH, R. G. W., 1923. — The Photochemistry of Potassium Permanganate. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 103 A, p. 342-382.
70. — SKRABAL, A., 1904. — Ueber die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse. — *Z. anorg. Chem.*, t. 42, p. 60-86.
71. — WÖHLER, 1833. — Leichte Darstellungsweise des übermangansauren Kalis. — *Ann. d. Phys.*, t. 27, p. 626.
72. — THENARD, 1856. — Conclusions d'un travail sur les oxydes et acides du manganèse, les manganates et les hypermanganates. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 42, p. 382-383.

VI. Propriétés optiques du MnO^4K et des autres permanganates.

73. — ADINOLFI, E., 1920. — Sui centri di assorbimento della soluzioni colorate. *Rendic. d. R. Acc. Lincei*, S. V, t. 19 II, pp. 38 à 87.
74. — BREMER, H., 1890. — Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben, Inaugural-Dissertation Erlangen 1890. Neumann, à Neudamm.
75. — CHRISTIANSEN, C., 1883. — Ueber die Messung des Brechungsverhältnisses gefärbter Flüssigkeiten. — *Ann. d. Phys.*, t. 19, p. 257-267.

76. — CONROY, J., 1878. — On the light reflected by KMnO_4 . — *Philos. Mag.*, t. 6, p. 454.
77. — ELIAS, G. J., 1911. — Anomale magnetische Drehungsdispersion und selektive Absorption. — *Ann. d. Phys.*, t. 35, p. 343.
78. — FORMANEK, J., 1904. — *Die qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper*. 2^e éd., p. 134. Mückenberger, Berlin.
79. — GLADSTONE, J. H., 1857. — On the colour of salts in solution. — *Philos. Magazine*, t. 14, p. 418.
80. — HAGENBACH et PERZY, 1922. — Das Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganates. — *Helv. Chim. Acta.*, t. V, p. 455-468.
81. — HANTZSCH, A. et CLARK, 1908. — Optische Untersuchungen des Zustands von Chromat- und Permanganat-Lösungen. — *Z. phys. Ch.*, t. 63, p. 367-381.
82. — HANTZSCH, A., 1910. — Optische Untersuchungen über die Chromophore farbiger Salze und Säuren. — *Z. phys. Ch.*, t. 72, p. 362-380.
83. — HARTLEY, W. N., 1900. — The action of heat on the absorption spectra and chemical constitution of saline solution. — *Trans. Roy. Dublin Soc.* (2), 7, p. 253-312.
84. — — 1912. — The Absorption spectra of Permanganates. — *J. Chem. Soc. London*, t. 101, p. 826.
85. — HIEBENDAAL, J. M., 1873. — *Onderzoek over eenige Absorptie spektra*. Academ. Proefschrift. Utrecht (d'après Kayser).
86. — HOPPE-SEYLER, F., 1863. — Ueber optische Unterscheidungen der Manganoxyd- und der Uebermangansäure-Verbindungen. — *J. prakt. Ch.*, t. 90, p. 303-304.
87. — JÄESCHKE et MEYER, 1913. — Die Absorptionsspektren von Salzen des Mangans in den verschiedenen Wertigkeitsstufen. — *Z. phys. Ch.*, t. 83, p. 281-289.
88. — KAYSER, H., 1905. — *Handbuch der Spectroscopie*, t. III, p. 414-416. S. HIRTZEL, Leipzig.
89. — KLOBUKOW, N. v., 1885. — Zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molecularstruktur und Lichtabsorptionserscheinungen. — *J. f. prakt. Ch.*, 32, p. 122.
90. — KRÜSS, G. et H., 1909. — *Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie*. — 2^e éd., pp. 188 et 209. Voss, Hamburg.
91. — KUNDT, A., 1872. — Ueber anomale Dispersion. — *Ann. d. Phys.*, t. 145, p. 75-80.
92. — LIFSCHITZ, J. et ROSEBOHM, E., 1921. — Studien über Chromophorfunktion, VII. Ueber die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe II. — *Z. phys. Ch.*, 97, p. 1-14.

93. — MERTON, Ch. R., 1911. — The Absorption Spectra of Permanganate in certain solvents. — *J. Chem. Soc. of London*, 99, p. 637.
- 93a. — MORTON, H. et BOLTON, C., 1873. — Investigation of the fluorescent and absorption spectra of the uranium salts. — *Chem. News.*, t. 28, p. 115 (d'après *Kayser*, p. 415).
94. — MÜLLER, J., 1866. — Spectralia. — *Ann. d. Phys.*, t. 128 p. 335-336.
95. — OSTWALD, W., 1892. — Ueber die Farbe der Ionen. — *Z. f. phys. Chem.*, t. 9, p. 579-602.
96. — PEARSALL, Th. S., 1832. — Ueber die roten Manganlösungen. — *Ann. d. Phys.*, t. 25, p. 622.
97. — PULFRICH, C., 1881. — Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in isotropen und anisotropen Medien. — *Ann. d. Phys.*, t. 14, p. 188.
98. — PURVIS, J. E., 1909. — The influence of dilution on the colour and the absorption spectra of various permanganates. — *Proc. Cambr. Philos. Soc.*, t. 15, p. 247-256.
99. — SCHNETZLER, K., 1931. — Das sichtbare Absorptionsspektrum und die Eigenschwingungen des Permanganations. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. 14, p. 241-248.
100. — SIMMLER, R. Th., 1862. — Beiträge zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen. — *Ann. d. Phys.*, t. 115, p. 430-31.
101. — SORET, J. L., 1878. — Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violetes par diverses substances. — *Arch. sc. phys. et nat.* (2), 61, p. 322-359.
102. — STOKES, G. G., 1852. — The change of refrangibility of light. — *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1852 II, p. 558. Note D.
103. — — 1853. — id. — 1853 III, p. 385-396.
104. — — 1853. — On the metallic reflexion exhibited by certain non metallic substances. — *Phil. Mag.* (4), 6, p. 393.
105. — STÖCKI, K., 1900. — *Messungen über die Dispersion und Absorption von Lösungen anomal brechender Substanzen bis zu grossen Verdünnungen.* — Inaug. Diss. München. 1900. Laupp, Tübingen.
106. — TAYLOR, A. M., 1929. — Infra-red absorption spectra of salts containing the group AX₄ (Molecular Spectra and Molecular Structure), p. 856-860. — *Trans. Faraday Soc.* G. S. W. Marlow, London W. C. 1.
107. — — 1929. The band spectrum of KMnO₄ in the crystalline state and in solution (*ibid.* p. 860-863).

108. — VAILLANT, 1903. — Etude spectrophotométrique de quelques électrolytes en solution. — *Annales de Ch. et de Phys.*, t. 28, p. 213.
109. — VIERORDT, K., 1873. — *Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectra*, p. 101. — Laupp, Tübingen.
110. — VITERBI, E., 1925. — Ricerche quantitative sull' assorbimento ultravioletto delle soluzioni acquose di permanganato potassico. — *Gazz. Chim. Italiana*, t. 55, p. 127.
111. — VLÈS, F., 1919. — Remarque sur la constitution sériale des spectres d'absorption. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 168, p. 1044.
112. — VLÈS, F. et SIMCHEN, A., 1931. Remarques sur le spectre du permanganate. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 193, p. 581.
- 112a. — VLÈS et SIMCHEN, 1932. — Etude du spectre de permanganate de potassium. — *Arch. Phys. Biol.*, (sous presse).
- 112b. — VOGEL, H. W., 1875. — Ueber die Absorptionsspectren einiger Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse. — *Ber. Chem. Ges.*, 8, p. 1533-1540.
- 112c. — — 1878. — Untersuchungen über Absorptionsspectren. — *Ber. Chem. Ges.*, 11, p. 913-920, 1363-1371.
- 112d. — — 1878. — *Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe*. Nördlingen.

VII. Propriétés électrochimiques de l'ion MnO^{4-} .

113. — BROWN et TEFFT, 1926. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 48, p. 1125.
114. — CROTOGINO, 1900. — Studien über Oxydationspotentiale. — *Z. anorg. Ch.*, t. 24, p. 225-262.
115. — FREDENHAGEN, 1902. — Zur Theorie der Oxydations- und Reductions-Ketten. — *Z. anorg. Ch.*, t. 29, p. 396 (447!)-458.
116. — INGLIS, J. K., 1903. — Bemerkungen zur Elektrochemie der Uebermangansäure. — *Ztschr. f. Elektrochemie*, t. 9, p. 226.
117. — MALAPRADE, 1929. — *Ann. de ch.*, t. 11, p. 104 (d'après *Tables de Constantes*, p. 1149).
118. — RIUS et MIRO, 1929. — *Anales Soc. Espan. de quim. fis.*, t. 27, p. 605 (d'après *Tables de Constantes*, p. 1148).
119. — SACKUR et TÆGENER, 1912. — *Ztschr. f. Elektrochemie*, t. 18, p. 718.
120. — SOBAI, 1903. — *Ztschr. f. Elektrochemie*, t. 9, p. 879.

VIII. Divers.

121. ATKINS, 1923. — Transactions of the Faraday Society, t. 18, p. 310 (d'après Britton, p. b).
122. BRADLEY, A. J. et THEWLIS, J., 1927. — The Crystal Structure of α -manganese. — *Proc. Roy. Soc. London*, t. 115 A, p. 456.
123. BRITTON, H. Th. S., 1925. — Electrometric studies of the precipitation of hydroxydes, part. I. — *J. chem. Soc.*, t. 127 II, p. 2110.
- 123a. — CLAISEN, L., 1896. — Beiträge zur Kenntnis der 1,3 — Diketone und verwandter Verbindungen. — *Liebig's Annalen der Chemie*, Bd. 291, p. 25-137.
- 123b. — — 1897. — Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen. — *Liebig's Annalen der Chemie*, 297, p. 1-98.
- 123c. — DARMOIS, E. et HONNELATRE, A., 1923. — Etude électrométrique de l'acidité des mélanges d'acide malique et d'acide molybdique. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 178, p. 2183.
124. DENIGÈS, G., 1932. — Réactions de la formaldoxime. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 193, p. 895.
125. — KOCZKAS, J., 1929. — Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen (Die Absorption der Chloride). — *Z. f. Phys.*, 59, p. 274-288.
126. — MOONEY, R. C. L., 1931. — The crystal structure of potassium permanganate. — *Phys. Rev.* t. 37, pp. 474; 1306-1310.
- 126a. — JAMES, R. W. et WOOD, W. A., 1925. — The crystal structure of barytes, celestine and anglesite. — *Proc. Roy. Soc. of London*, s. A, t. 109, p. 598-620.
127. NICLOUX, M., 1930. — Le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. — *Bull. de l'Inst. Océanogr.*, N° 563, Monaco.
128. LAMBERT, P., 1905. — Sur le spectre d'absorption des sels manganéux. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 141, p. 357-358.
129. — VLÈS, F., REISS, P. et GEX, Mlle M., 1927. — Sur les matières colorantes virant en présence de sels neutres, et la constitution d'une échelle d'indicateurs à indices de massivité variables permettant la comparaison des solutions salines. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 185, p. 1127.
130. VLÈS, F., 1927. — Sur les propriétés optiques de certaines matières colorantes susceptibles de changer de couleur dans des solutions de sels neutres concentrés. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 185, p. 644.

131. — VLÈS, F., 1928. — Mémoires sur les propriétés optiques de certaines matières colorantes susceptibles de changer de couleur dans les solutions de sels neutres et sur les indicateurs de massivité. — I. Introduction. Etude de la sulfonecyanine. — *Arch. Phys. biol.*, t. VI, p. 142-159.
132. — VLÈS, F. et GEX, Mlle M., 1928. — II. Etude spectrophotométrique de la sulfonecyanine dans divers sels, et d'autres matières colorantes dans KCl. — *Arch. Phys. biol.*, t. VI, p. 159-183.
133. — VLÈS, F., 1928. — Considérations théoriques sur les propriétés de massivité. — *Arch. Phys. biol.*, t. VI, p. 183-207.
134. — VLÈS, F., GEX, Mlle M. et REISS, P., 1928. — Constitution d'une échelle d'indicateurs de massivité. — *Arch. Phys. biol.*, t. VI, p. 207.
135. — VLÈS, F. et KYVELOS, N., 1930. — Les propriétés spectrales du benzoate en fonction de la concentration de sels neutres. — *C. R. Ac. Sc.*, t. 190, p. 934.
- 135a. — WISLICENUS, W., 1896. — Ueber die Isomerie der Formylphenylessigesters. — *Lieb. Ann. Chem.*, Bd. 291, p. 147-216.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Recherches expérimentales
sur la diffraction des électrons
par les cristaux.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 novembre 1932

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



